

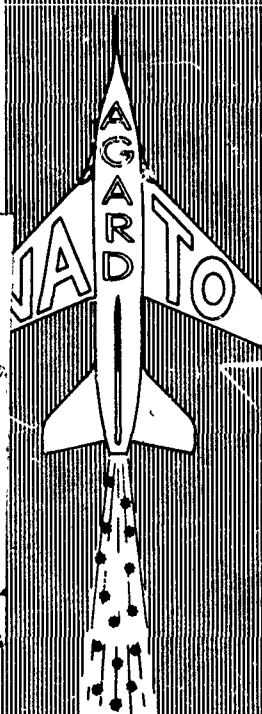
# UNCLASSIFIED

AD NUMBER
AD476420
NEW LIMITATION CHANGE
TO Approved for public release, distribution unlimited
FROM Distribution authorized to U.S. Gov't. agencies and their contractors; Foreign Government Information; MAY 1965. Other requests shall be referred to Central U.S. Registry, 2530 Crystal Dr., Arlington, VA 22202.
AUTHORITY
AGARD ltr, 30 Jun 1970

THIS PAGE IS UNCLASSIFIED

AGARDograph 94

476420



FILE COPY

BELGIQUE

CANADA

DANMARK

DEUTSCHLAND

ELLAS

FRANCE

ISLAND

ITALIA

LUXEMBOURG

NEDERLAND

NORGE

PORTUGAL

TURKIYE

UNITED KINGDOM

UNITED STATES

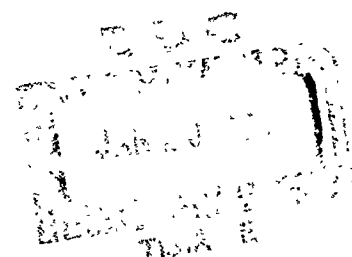
AGARDograph 94

8/C

# AGARDograph

**HANDBOOK ON THE PROPERTIES OF NIOBIUM,  
MOLYBDENUM, TANTALUM, TUNGSTEN AND  
SOME OF THEIR ALLOYS**

**MANUEL SUR LES PROPRIETES DU NIOBIUM,  
MOLYBDENE, TANTALE, TUNGSTENE ET  
LEURS ALLIAGES**



MAY 1965

NORTH ATLANTIC TREATY ORGANIZATION  
ADVISORY GROUP FOR AEROSPACE RESEARCH AND DEVELOPMENT

64 Boulevard de Valenciennes - Paris VII

NORTH ATLANTIC TREATY ORGANIZATION  
ADVISORY GROUP FOR AERONAUTICAL RESEARCH AND DEVELOPMENT

⑥ HANDBOOK ON THE PROPERTIES OF NIOBIUM,  
MOLYBDENUM, TANTALUM, TUNGSTEN AND  
SOME OF THEIR ALLOYS.

(MANUEL SUR LES PROPRIETES DU NIOBIUM,  
MOLYBDENE, TANTALE, TUNGSTENE ET  
LEURS ALLIAGES),

by  
⑩ R. Syre,

⑪ May 65,  
⑫ 299p.

~~This Report has been prepared by R. Syre of Pechiney Co., Chambéry, France, on behalf~~  
~~of the Structures and Materials Panel of AGARD~~

Un rapport préparé par R. Syre, Compagnie Pechiney, Chambéry, France, à la demande du  
Panel des Structures et Matériaux de l'AGARD

ef

## INTRODUCTION

In the pursuit of materials inherently capable of operating at temperatures above approximately 1000°C (or approximately 2000°F), for the numerous and critical applications which are found in aerospace equipment and vehicles to an ever increasing degree, the materials community in NATO has quite generally turned to the four refractory metals: niobium, molybdenum, tantalum and tungsten, and their alloys. Graphite has been the major additional material. It was natural, therefore, that the Structures and Materials Panel of the NATO Advisory Group for Aerospace Research and Development (AGARD) select these metals for high priority attention a few years ago, graphite having been covered in a separate Panel program.

The Panel Refractory Metals Program has embraced a number of projects: a "state-of-the-art" survey in NATO; the definition of salient problems; the development of a basic research program to cover certain areas; the publication of an AGARDograph covering activities and recommendations for the program; the preparation of an extensive bibliography, etc. From all of this work, there has emerged an accumulation of data considered worthy of distribution to and potentially useful to many others than those who have been more intimately associated with this program.

Thus it developed that this volume was prepared containing physical, mechanical, chemical, metallurgical, fabrication and miscellaneous data for the above-mentioned refractory metals and their alloys. Since it is, in a sense, a spin-off from other objectives than that of deliberately compiling a complete materials handbook, no claim is made that it is complete; and the format that has been chosen was dictated both by a desire to present the data in a practical, convenient form and by a limitation in the effort that could be devoted to it. On the other hand, every attempt has been made to obtain reliable data, to have it confirmed by a number of sources and to have it up to date as of May 1964 to the maximum degree practicable.

Many people from many countries have contributed data to this publication and many have reviewed various portions of it. To these, the Panel is extremely grateful. The basic tasks of accumulating these data, searching the literature, preparing a bibliography\* and compiling the final document were performed by M. Robert Syre, Assistant-Manager of the Pechiney Company in France. To him the Panel extends its sincerest thanks and appreciation.

N.E. PROMISEL  
Chairman, Materials Group

1 August 1964

\* A more comprehensive bibliography will be published shortly by AGARD.



## INTRODUCTION

Dans leur recherche de matériaux intrinsèquement capables d'être utilisés à des températures supérieures à environ 1.000°C, pour les applications nombreuses et essentielles que l'on rencontre en nombre toujours croissant dans le domaine des véhicules et équipements spatiaux, les constructeurs de la communauté de l'OTAN ont fait appel d'une façon très générale aux quatre métaux réfractaires (niobium, molybdène, tantale et tungstène) et à leurs alliages. Le graphite a été un autre matériau considéré comme important. Il fut donc naturel que le Panel des Structures et Matériaux de l'Advisory Group for Aeronautical Research and Development (AGARD) de l'OTAN, choisisse ces métaux il y a quelques années pour leur accorder une attention prioritaire, le graphite étant considéré par ailleurs dans un programme séparé du même Panel.

Un certain nombre de projets ont été mis sur pied dans le cadre du Programme des Métaux Réfractaires: une revue de la situation générale dans l'OTAN; la définition des problèmes les plus cruciaux; le développement d'un programme de recherches de base dans certains domaines; la publication d'un premier Agardographe comprenant, entre autres, un résumé des travaux de recherches de base déjà effectués et des recommandations pour leur poursuite dans le futur; la préparation d'une importante bibliographie, etc.... Il est résulté de tous ces travaux une accumulation et un regroupement de renseignements qu'il a été jugé opportun de faire connaître et qui pourront être utiles à tous ceux qui n'ont pas été associés de très près à ce Programme.

En conséquence fut entreprise la préparation de ce volume qui contient les données relatives aux propriétés physiques, mécaniques, chimiques, métallurgiques, etc. pour les quatre métaux réfractaires et leurs alliages. Du fait que, dans un sens, ce travail est la résultante d'autres objectifs que celui d'une compilation délibérée d'un manuel très complet, il ne prétend pas comporter tous les détails possibles, et la forme qui en a été choisie a été dictée, à la fois par le désir de présenter les renseignements d'une façon simple et par la somme de travail limitée qui pouvait être accordée à ce sujet. Cependant, tous les efforts ont été faits pour obtenir des renseignements valables, les faire confirmer par de nombreuses sources et les avoir à jour au 1er mai 1964 dans le plus grand nombre des cas.

Beaucoup de personnes de nombreux pays ont fourni des renseignements pour cette publication, et beaucoup en ont revu divers chapitres. Le Panel leur en est extrêmement reconnaissant. Les travaux de base (rassemblement de ces renseignements - recherches dans les publications - préparation d'une bibliographie succincte\* - compilation du document définitif) furent effectués par M. Robert Syre, Sous-Directeur du C.R.M.C. de la Compagnie Pechiney (France). Le Panel lui adresse également sa reconnaissance et ses remerciements les plus sincères.

N.E. PROMISEL  
Président du Groupe des Matériaux

1er Août 1964

\* La bibliographie complète sera publiée ultérieurement par les soins de l'AGARD.

## CONTENTS

	Page
INTRODUCTION	ii
LIST OF ABBREVIATIONS	xx

### CHAPTER I - NIOBIUM AND NIOBIUM ALLOYS

1. PHYSICAL PROPERTIES OF NIOBIUM METAL	2
1.1 Atomic Number	2
1.2 Crystal Structure	2
1.3 Density	2
1.4 Melting Point	2
1.5 Vapour Pressure	2
1.6 Specific Heat	2
1.7 Thermal Conductivity	2
1.8 Thermal Expansion	2
1.9 Electrical Resistivity	4
1.10 Absorption Cross-Section (Thermal Neutrons)	5
1.11 Spectral Emissivity	5
2. MECHANICAL PROPERTIES OF NIOBIUM METAL	5
2.1 Typical Analyses	5
2.2 Tensile Properties at High Temperature - (Mean values)	6
2.3 Tensile Properties at Low Temperature - Ductile-to-Brittle Transition	6
2.4 Hardness	10
2.5 Young's Modulus	10
2.6 Fatigue Strength	10
2.7 Creep Properties	10
2.7.1 Stress-Rupture Data	10
2.7.2 Creep Stress	12
2.8 Effect of Impurities (Oxygen and Nitrogen)	12
2.8.1 Effect on Properties at Room Temperature (Annealed metal)	12
2.8.2 Effect on Properties at High Temperatures (Annealed metal)	12
2.8.3 Effect on Hardness at Room Temperature (Annealed metal)	14
2.9 Cold Working, Stress-Relief and Recrystallization	14
2.9.1 Cold Working	14
2.9.2 Stress-Relief	14
2.9.3 Recrystallization	14

## TABLE DES MATIERES

	Page
INTRODUCTION	iii
LISTE DES ABREVIATIONS	xxi

### CHAPITRE I - NIOBIUM ET ALLIAGES DE NIOBIUM

1. PROPRIETES PHYSIQUES DU NIOBIUM NON ALLIE	3
1.1 Numéro Atomique	3
1.2 Structure Cristalline	3
1.3 Densité	3
1.4 Température de Fusion	3
1.5 Tension de Vapeur	3
1.6 Chaleur Spécifique	3
1.7 Conductibilité Thermique	3
1.8 Coefficient de Dilatation Linéaire	3
1.9 Résistivité Electrique	5
1.10 Section de Capture (Neutrons Thermiques)	5
1.11 Coefficient d'Emissivité	5
2. PROPRIETES MECANIKES DU NIOBIUM NON ALLIE	5
2.1 Analyses Courantes	5
2.2 Caractéristiques Mécaniques en Traction à Haute Température (Valeurs moyennes)	7
2.3 Caractéristiques de Traction à Basse Température - Transition Ductile-Fragile	7
2.4 Dureté	11
2.5 Module D'Elasticité en Traction	11
2.6 Résistance à la Fatigue	11
2.7 Résistance au Fluage	11
2.7.1. Rupture Différée	11
2.7.2 Fluage	13
2.8 Influence des Impuretés (Oxygène - Azote)	13
2.8.1 Effet sur les Caractéristiques à 20°C (Métal recuit)	13
2.8.2 Effet sur les Caractéristiques à Haute Temperature (Métal recuit)	13
2.8.3 Effet sur la Dureté à 20°C (Métal recuit)	15
2.9 Ecroutissage - Restauration - Recristallisation	15
2.9.1 Ecroutissage	15
2.9.2 Restauration	15
2.9.3 Recristallisation	15

	Page
3. CORROSION BY GASES, CHEMICALS AND LIQUID METALS	16
3.1 Resistance to Oxidation	16
3.2 Resistance to Water and Water Vapour	18
3.3 Resistance to Various Chemicals	20
3.4 Resistance to Liquid Metals	20
4. FABRICATION	20
4.1 Welding and Brazing	20
4.2 Forming	20
4.3 Machining	22
5. NIOBIUM ALLOYS - PURPOSE AND COMPOSITION	22
5.1 General	22
5.2 Solid Solution Strengthening	22
5.3 Dispersion Strengthening	24
5.4 Composition of Niobium Alloys	26
6. PHYSICAL PROPERTIES OF SOME ALLOYS	30
7. MECHANICAL PROPERTIES OF SOME ALLOYS	32
7.1 Tensile Properties at High Temperatures (Mean values)	32
7.2 Materials Advisory Board Targets	36
7.3 Creep Properties	36
7.3.1 Stress-Rupture	36
7.3.2 Creep Stress	38
7.4 Young's Modulus	42
7.5 Stress Relief and Recrystallization	44
7.6 Ductile-to-Brittle Transition Temperature	44
8. CORROSION OF ALLOYS BY GASES, CHEMICALS AND LIQUID METALS	48
8.1 Resistance to Oxidation. General	48
8.1.1 Resistance to Oxidation of Some Common Alloys	52
8.2 Resistance to Water and Water Vapour	52
8.3 Resistance to Chemicals	52
8.4 Resistance to Liquid Metals	52
9. FABRICATION	54
9.1 Welding	54
9.2 Brazing	56
9.3 Forming	58
9.4 Machining	62
9.5 Descaling	62

	Page
<b>3. CORROSION PAR LES GAZ, PRODUITS CHIMIQUES, METAUX LIQUIDES</b>	<b>17</b>
3.1 Résistance à l'Oxydation	17
3.2 Résistance à l'Eau et à la Vapeur d'Eau	19
3.3 Résistance à Différents Agents Chimiques	21
3.4 Résistance aux Métaux Fondus	21
<b>4. FABRICATION</b>	<b>21</b>
4.1 Soudage et Brasage	21
4.2 Mise en Forme	21
4.3 Usinage	23
<b>5. ALLIAGES DE NIOBIUM (GENERALITES ET COMPOSITION)</b>	<b>23</b>
5.1 Généralités	23
5.2 Durcissement par Solution Solide	23
5.3 Durcissement par Dispersion	25
5.4 Composition des Alliages de Niobium	27
<b>6. PROPRIETES PHYSIQUES DE QUELQUES ALLIAGES</b>	<b>31</b>
<b>7. CARACTERISTIQUES MECANQUES DES PRINCIPAUX ALLIAGES</b>	<b>33</b>
7.1 Caractéristiques Mécaniques en Traction à Chaud (Valeurs moyennes)	33
7.2 Specifications du Materials Advisory Board	37
7.3 Caractéristiques de Fluage	37
7.3.1 Rupture Différée	37
7.3.2 Fluage	39
7.4 Module d'Elasticité	43
7.5 Restauration et Recristallisation	45
7.6 Température de Transition Ductile-Fragile	45
<b>8. CORROSION DES ALLIAGES PAR LES GAZ, PRODUITS CHIMIQUES, METAUX FONDUS</b>	<b>49</b>
8.1 Résistance à l'Oxydation. Généralités	49
8.1.1 Résistance à l'Oxydation des Principaux Alliages	53
8.2 Résistance à l'Eau et à la Vapeur d'Eau	53
8.3 Résistance aux Produits Chimiques	53
8.4 Résistance aux Métaux Fondus	53
<b>9. MISE EN OEUVRE</b>	<b>55</b>
9.1 Soudage	55
9.2 Brasage	57
9.3 Fabricabilité - Production	59
9.4 Usinage	63
9.5 Décalaminage	63

	Page
<b>CHAPTER II - TANTALUM AND TANTALUM ALLOYS</b>	
<b>1. PHYSICAL PROPERTIES OF TANTALUM METAL</b>	<b>64</b>
1.1 Atomic Number	64
1.2 Crystal Structure	64
1.3 Density	64
1.4 Melting Point	64
1.5 Vapour Pressure	64
1.6 Specific Heat	66
1.7 Thermal Conductivity	66
1.8 Thermal Expansion (Mean)	66
1.9 Electrical Resistivity	66
1.10 Absorption Cross-Section (Thermal Neutrons)	68
1.11 Spectral Emissivity	68
<b>2. MECHANICAL PROPERTIES OF TANTALUM METAL</b>	<b>68</b>
2.1 Typical Analyses	68
2.2 Tensile Properties at High Temperatures (Mean Values)	70
2.3 Tensile Properties at Low Temperatures - Ductile-to-Brittle Transition	70
2.4 Hardness	72
2.5 Young's Modulus	72
2.6 Fatigue Strength	72
2.7 Creep Properties	74
2.7.1 Stress Rupture Data (Mean values)	74
2.7.2 Creep Stress	74
2.8 Effect of Impurities	74
2.9 Cold-Working - Stress-Relief - Recrystallization	76
2.9.1 Cold-Working	76
2.9.2 Stress-Relief	76
2.9.3 Recrystallization	76
<b>3. CORROSION BY GASES, CHEMICALS AND LIQUID METALS</b>	<b>78</b>
3.1 Resistance to Oxidation	78
3.2 Resistance to Various Chemicals	80
3.3 Effect of Hydrogen	80
3.4 Resistance to Liquid Metals	80
<b>4. FABRICATION</b>	<b>82</b>
4.1 Welding and Brazing	82
4.2 Forming and Machining	82
<b>5. TANTALUM ALLOYS</b>	<b>82</b>
5.1 General	82
5.2 Solid Solution Strengthening	84
5.3 Dispersion Strengthening	86
5.4 Composition of Some Alloys	86

## CHAPITRE II - TANTALE ET ALLIAGES DE TANTALE

<b>1. PROPRIETES PHYSIQUES DU TANTALE NON ALLIE</b>	<b>65</b>
1.1 Numéro Atomique	65
1.2 Structure Cristalline	65
1.3 Densité	65
1.4 Température de Fusion	65
1.5 Tension de Vapeur	65
1.6 Chaleur Spécifique	67
1.7 Conductibilité Thermique	67
1.8 Coefficient de Dilatation Linéaire	67
1.9 Résistivité Electrique	67
1.10 Section de Capture (Neutrons Thermiques)	69
1.11 Coefficient d'Emissivité	69
<b>2. PROPRIETES MECANIQUES DU TANTALE NON ALLIE</b>	<b>69</b>
2.1 Analyses Courantes	69
2.2 Caractéristiques Mécaniques en Traction à Haute Température (Valeurs moyennes)	71
2.3 Caractéristiques en Traction à Basse Température - Transition Ductile-Fragile	71
2.4 Dureté	73
2.5 Module d'Elasticité en Trraction	73
2.6 Résistance à la Fatigue	73
2.7 Résistance au Fluage	75
2.7.1 Rupture Différée (Valeurs moyennes)	75
2.7.2 Fluage	75
2.8 Influence des Impuretés	75
2.9 Ecroutissage - Restauration - Recristallisation	77
2.9.1 Ecroutissage	77
2.9.2 Restauration	77
2.9.3 Recristallisation	77
<b>3. CORROSION PAR LES GAZ, PRODUITS CHIMIQUES ET METAUX FONDUS</b>	<b>79</b>
3.1 Résistance à l'Oxydation	79
3.2 Résistance à Différents Agents Chimiques	81
3.3 Influence d'une Atmosphere d'Hydrogène	81
3.4 Résistance aux Metaux Fondus	81
<b>4. MISE EN OEUVRE</b>	<b>83</b>
4.1 Soudage et Brasage	83
4.2 Mise en Forme - Usinage	83
<b>5. ALLIAGES DE TANTALE</b>	<b>83</b>
5.1 Généralités	83
5.2 Durcissement par Solution Solide	85
5.3 Durcissement par Phase Dispersée	87
5.4 Composition des Principaux Alliages	87

	Page
6. PHYSICAL PROPERTIES OF SOME ALLOYS	90
7. MECHANICAL PROPERTIES OF SOME ALLOYS	90
7.1 Tensile Properties at High Temperatures (Mean values)	90
7.2 Materials Advisory Board Targets	92
7.3 Creep Properties	94
7.3.1 Stress Rupture Data	94
7.3.2 Creep Stress	94
7.4 Young's Modulus	96
7.5 Stress-Relief and Recrystallization	96
7.6 Ductile-to-Brittle Transition Temperature	96
8. CORROSION OF ALLOYS BY GASES, CHEMICALS AND LIQUID METALS	98
8.1 Resistance to Oxidation - General	98
8.2 Resistance to Chemicals	100
8.3 Resistance to Liquid Metals	100
9. FABRICATION	100
9.1 Welding	100
9.2 Brazing	102
9.3 Forming	102
9.4 Machining	106
9.5 Descaling	106

### CHAPTER III - MOLYBDENUM AND MOLYBDENUM ALLOYS

1. PHYSICAL PROPERTIES OF MOLYBDENUM METAL	108
1.1 Atomic Number	108
1.2 Crystal Structure	108
1.3 Density	108
1.4 Melting Point	108
1.5 Vapour Pressure	108
1.6 Specific Heat	108
1.7 Thermal Conductivity	110
1.8 Thermal Expansion	110
1.9 Electrical Resistivity	110
1.10 Absorption Cross-Section (Thermal Neutrons)	110
1.11 Spectral Emissivity	110
2. MECHANICAL PROPERTIES OF MOLYBDENUM METAL	112
2.1 Typical Analyses	112
2.2 Tensile Properties at High Temperatures (Mean values)	112
2.3 Tensile Properties at Low Temperatures - Ductile-Brittle Transition	114



	Page
6. PROPRIETES PHYSIQUES DES PRINCIPAUX ALLIAGES	91
7. PROPRIETES MECANIKES DES PRINCIPAUX ALLIAGES	91
7.1 Caractéristiques Mécaniques en Traction à Chaud (Valeurs moyennes)	91
7.2 Specifications du Materials Advisory Board	93
7.3 Caractéristiques de Fluage	95
7.3.1 Rupture Différée	95
7.3.2 Fluage	95
7.4 Module d'Elasticité	97
7.5 Restauration et Recristallisation	97
7.6 Transition Ductile-Fragile	97
8. CORROSION DES ALLIAGES PAR LES GAZ, PRODUITS CHIMIQUES ET METAUX FONDUS	99
8.1 Résistance à l'Oxydation - Généralités	99
8.2 Résistance aux Produits Chimiques	101
8.3 Résistance aux Metaux Fondus	101
9. MISE EN OEUVRE	101
9.1 Soudage	101
9.2 Brasage	103
9.3 Fabricabilité - Production	103
9.4 Usinage	107
9.5 Décalaminage	107

### CHAPITRE III - MOLYBDENE ET ALLIAGE DE MOLYBDENE

1. PROPRIETES PHYSIQUES DU MOLYBDENE NON ALLIE	109
1.1 Numéro Atomique	109
1.2 Structure Cristalline	109
1.3 Densité	109
1.4 Température de Fusion	109
1.5 Tension de Vapeur	109
1.6 Chaleur Spécifique	109
1.7 Conductibilité Thermique	111
1.8 Coefficient de Dilatation Linéaire	111
1.9 Résistivité Electrique	111
1.10 Section de Capture (Neutrons Thermique)	111
1.11 Coefficient d'Emissivité	111
2. PROPRIETES MECANIKES DU MOLYBDENE NON ALLIE	113
2.1 Analyses Courantes	113
2.2 Caractéristiques Mécaniques en Traction à Haute Température (Valeurs moyennes)	113
2.3 Caractéristiques en Traction à Basse Temperature - Transition Ductile-Fragile	115

	Page
2.4 Hardness	120
2.5 Young's Modulus (Mean values)	120
2.6 Fatigue Strength	120
2.7 Creep Properties	122
2.7.1 Stress-Rupture Data	122
2.7.2 Creep Stress	122
2.8 Effects of Impurities	122
2.9 Cold-Working - Stress-Relief - Recrystallization	124
2.9.1 Cold-Working	124
2.9.2 Stress-Relief	124
2.9.3 Recrystallization	124
 3. CORROSION BY GASES, CHEMICALS AND LIQUID METALS	 126
3.1 Resistance to Oxidation	126
3.2 Resistance to Various Chemicals	128
3.3 Resistance to Liquid Metals	128
 4. FABRICATION	 128
4.1 Welding	128
4.2 Forming	130
4.3 Machining	130
 5. MOLYBDENUM ALLOYS	 132
5.1 General	132
5.1.1 Improvement of Resistance to Oxidation	132
5.1.2 Improvement of Recrystallization Temperature	132
5.1.3 Improvement of Mechanical Properties at High Temperature	132
5.1.3.1 Dispersion Strengthening	132
5.1.3.2 Solid Solution Strengthening	134
5.1.4 Improvement of Welding Properties	138
 6. PHYSICAL PROPERTIES OF SOME ALLOYS	 138
6.1 Composition of Principal Alloys	138
6.2 Physical Properties	140
 7. MECHANICAL PROPERTIES OF SOME ALLOYS	 142
7.1 Tensile Properties at High Temperatures (Mean values)	142
7.2 Materials Advisory Board Targets	144
7.3 Creep Properties	146
7.3.1 Stress-Rupture Data	146
7.3.2 Creep Stress	148
7.4 Young's Modulus	150
7.5 Stress-Relief and Recrystallization	150
7.6 Ductile-to-Brittle Transition Temperature	152

	Page
2.4 Dureté	121
2.5 Module d'Elasticité Statique en Traction (Valeurs moyennes)	121
2.6 Résistance à la Fatigue	121
2.7 Résistance au Fluage	123
2.7.1 Rupture Différée	123
2.7.2 Fluage	123
2.8 Influence des Impuretés	123
2.9 Ecroutissage - Restauration - Recristallisation	125
2.9.1 Ecroutissage	125
2.9.2 Restauration	125
2.9.3 Recristallisation	125
3. CORROSION PAR LES GAZ, PRODUITS CHIMIQUES ET METAUX LIQUIDES	127
3.1 Résistance à l'Oxydation	127
3.2 Résistance à Différents Agents Chimiques	129
3.3 Résistance aux Métaux Fondus	129
4. MISE EN OEUVRE	129
4.1 Soudage	129
4.2 Mise en Forme	131
4.3 Usinage	131
5. ALLIAGES DE MOLYBDENE	133
5.1 Généralités	133
5.1.1 Amélioration de la Résistance à l'Oxydation	133
5.1.2 Amélioration de la Température de Recristallisation	133
5.1.3 Amélioration des Caractéristiques Mécaniques à Chaud	133
5.1.3.1 Le Durcissement par Phase Dispersée	133
5.1.3.2 Le Durcissement par Solution Solide	135
5.1.4 Amélioration de la Soudabilité	139
6. PROPRIETES PHYSIQUES DES PRINCIPAUX ALLIAGES	139
6.1 Composition des Principaux Alliages	139
6.2 Propriétés Physiques de Quelques Alliages	141
7. CARACTERISTIQUES MECANIQUES DES PRINCIPAUX ALLIAGES	143
7.1 Caractéristiques Mécaniques en Traction a Chaud (Valeurs moyennes)	143
7.2 Specifications du Materials Advisory Board	145
7.3 Caractéristiques de Fluage	147
7.3.1 Rupture Différée	147
7.3.2 Fluage	149
7.4 Module d'Elasticité	151
7.5 Restauration et Recristallisation	151
7.6 Transition Ductile-Fragile	153

	Page
<b>8. CORROSION BY GASES, CHEMICALS AND LIQUID METALS</b>	<b>158</b>
8.1 Resistance to Oxidation	158
8.2 Resistance to Corrosion by Chemicals and Liquid Metal	160
<b>9. FABRICATION</b>	<b>160</b>
9.1 Welding	160
9.2 Brazing	162
9.3 Forming	164
9.4 Machining	166

#### CHAPTER IV - TUNGSTEN AND TUNGSTEN ALLOYS

<b>1. PHYSICAL PROPERTIES OF TUNGSTEN METAL</b>	<b>168</b>
1.1 Atomic Number	168
1.2 Crystal Structure	168
1.3 Density	168
1.4 Melting Point	168
1.5 Vapour Pressure	168
1.6 Specific Heat	168
1.7 Thermal Conductivity	168
1.8 Thermal Expansion	170
1.9 Electrical Resistivity	170
1.10 Absorption Cross-Section (Thermal Neutrons)	170
1.11 Spectral Emissivity	170
<b>2. MECHANICAL PROPERTIES OF TUNGSTEN METAL</b>	<b>170</b>
2.1 Typical Analyses	170
2.2 Tensile Properties at High Temperatures (Mean values)	172
2.3 Ductile-to-Brittle Transition	174
2.4 Hardness	176
2.5 Young's Modulus	178
2.6 Fatigue Strength	178
2.7 Creep Properties	178
2.7.1 Stress Rupture Data	178
2.7.2 Creep Stress	178
2.8 Effect of Impurities	178
2.9 Cold-Working - Stress-Relief - Recrystallization	180
2.9.1 Cold-Working	180
2.9.2 Stress-Relief	180
2.9.3 Recrystallization	180

	Page
8. CORROSION PAR LES GAZ, PRODUITS CHIMIQUES ET METAUX FONDUS	159
8.1 Résistance à l'Oxydation	159
8.2 Résistance à la Corrosion par les Produits Chimiques et les Métaux Fondus	161
9. MISE EN FORME	161
9.1 Soudage	161
9.2 Brasage	163
9.3 Fabricabilité - Production	165
9.4 Usinage	167

#### CHAPITRE IV - TUNGSTENE ET ALLIAGES DE TUNGSTENE

1. PROPRIETES PHYSIQUES DU TUNGSTENE NON ALLIE	169
1.1 Numéro Atomique	169
1.2 Structure Cristalline	169
1.3 Densité	169
1.4 Température de Fusion	169
1.5 Tension de Vapeur	169
1.6 Chaleur Spécifique	169
1.7 Conductibilité Thermique	169
1.8 Coefficient de Dilatation Linéaire	171
1.9 Résistivité Electrique	171
1.10 Section de Capture (Neutrons Thermiques)	171
1.11 Coefficient d'Emissivité	171
2. CARACTERISTIQUES MECANQUES DU TUNGSTENE	171
2.1 Analyses Courantes	171
2.2 Caractéristiques Mécaniques en Traction à Haute Température (Valeurs moyennes)	173
2.3 Transition Ductile-Fragile	175
2.4 Dureté	177
2.5 Module d'Elasticité Statique en Traction	179
2.6 Résistance à la Fatigue	179
2.7 Résistance au Fluage	179
2.7.1 Rupture Différée	179
2.7.2 Fluage	179
2.8 Influence des Impuretés	179
2.9 Ecroutissage - Restauration - Recristallisation	181
2.9.1 Ecroutissage	181
2.9.2 Restauration	181
2.9.3 Recristallisation	181

	Page
<b>3. CORROSION BY GASES, CHEMICALS AND LIQUID METALS</b>	<b>182</b>
3.1 Resistance to Oxidation	182
3.2 Resistance to Chemicals	182
3.3 Resistance to Liquid Metals	182
3.4 Compatibility with Refractory Materials	184
<b>4. FABRICATION</b>	<b>184</b>
4.1 Welding	184
4.2 Forming	184
4.3 Machining	186
<b>5. TUNGSTEN ALLOYS</b>	<b>186</b>
5.1 General	186
5.2 Improvement of Mechanical Properties of Wrought Alloys at High Temperatures	186
5.2.1 Solid Solution Strengthening	186
5.2.2 Dispersion Strengthening	190
5.2.3 Combinations of Solid Solution and Dispersion Strengthening	192
5.3 Alloys Produced by Liquid Phase Sintering or Infiltration	194
<b>6. PHYSICAL PROPERTIES OF ALLOYS</b>	<b>194</b>
6.1 Composition of the Most Advanced Alloys	194
6.2 Physical Properties	196
<b>7. MECHANICAL PROPERTIES</b>	<b>196</b>
7.1 Tensile Properties at High Temperatures (Experimental values)	196
7.2 Materials Advisory Board Targets	200
7.3 Creep Properties	200
7.3.1 Stress Rupture	200
7.3.2 Creep Stress	202
7.4 Stress-Relief and Recrystallization	202
7.5 Ductile-to-Brittle Transition	206
<b>8. CORROSION BY GASES AND CHEMICALS</b>	<b>208</b>
8.1 Resistance to Oxidation	208
8.2 Corrosion by Chemicals	210
<b>9. FABRICATION</b>	<b>210</b>
9.1 Welding	210
9.2 Brazing and Diffusion Bonding	210
9.3 Forming	212
9.4 Machining	214
<b>10. COMPARISON OF THE TENSILE STRENGTH OF REFRACTORY METALS     AND THEIR ALLOYS</b>	<b>214</b>

	Page
<b>3. CORROSION PAR LES GAZ ET DIVERS MATERIAUX</b>	<b>183</b>
3.1 Résistance à l'Oxydation	183
3.2 Résistance à Différents Agents Chimiques	185
3.3 Résistance aux Métaux Fondus	183
3.4 Compatibilité avec les Matériaux Réfractaires	185
<b>4. MISE EN OEUVRE</b>	<b>185</b>
4.1 Soudage	185
4.2 Transformation - Mise en Forme	185
4.3 Usinage	187
<b>5. ALLIAGES DE TUNGSTENE</b>	<b>187</b>
5.1 Généralités	187
5.2 Amélioration des Caractéristiques à Température Elevée	187
5.2.1 Durcissement par Solution Solide	187
5.2.2 Durcissement par Phase Dispersée	191
5.2.3 Combinaison des Deux Procédés	193
5.3 Alliages Obtenus par Frittage en Phase Liquide ou par Infiltration	195
<b>6. PROPRIETES PHYSIQUES DES ALLIAGES</b>	<b>195</b>
6.1 Composition des Alliages les plus Avancés	195
6.2 Propriétés Physiques	197
<b>7. CARACTERISTIQUES MECANIQUES DES ALLIAGES</b>	<b>197</b>
7.1 Caractéristiques Mécaniques en Traction à Chaud (Valeurs expérimentales)	197
7.2 Specifications du Materials Advisory Board	201
7.3 Caractéristiques de Fluage	201
7.3.1 Rupture Différée	201
7.3.2 Fluage	205
7.4 Restauration et Recristallisation	205
7.5 Transition Ductile-Fragile	207
<b>8. CORROSION PAR LES GAZ ET LES PRODUITS CHIMIQUES</b>	<b>209</b>
8.1 Résistance à l'Oxydation	209
8.2 Corrosion par les Produits Chimiques	211
<b>9. MISE EN OEUVRE</b>	<b>211</b>
9.1 Soudage	211
9.2 Brasage et Liaison par Diffusion	211
9.3 Fabricabilité - Production	213
9.4 Usinage	215
<b>10. COMPARAISON GENERALE DES METAUX ET ALLIAGES REFRACTAIRES</b>	<b>215</b>

	Page
<b>CHAPTER V - PROTECTIVE COATINGS</b>	
<b>1. GENERAL</b>	<b>220</b>
1.1 Essential Requirements for Protective Coatings	220
1.2 Brief Review of the Most Advanced Protective Coatings	224
<b>2. PROTECTIVE COATINGS FOR NIOBIUM AND NIOBIUM ALLOYS</b>	<b>224</b>
2.1 Types of Coating	224
2.1.1 Spray Metallisation	226
2.1.2 Hot-Dipping	228
2.1.3 Cementation and Diffusion	232
2.1.4 Metal Cladding	238
2.2 Performance of Coatings and Effect of Transition Temperature	238
<b>3. PROTECTIVE COATINGS FOR TANTALUM AND TANTALUM ALLOYS</b>	<b>242</b>
3.1 Types of Coating	242
3.1.1 Aluminides (General Telephone and Electronics)	244
3.1.2 Beryllides (General Telephone and Electronics)	246
3.1.3 Silicides	246
3.1.4 Metal + Ceramic	248
<b>4. PROTECTIVE COATINGS FOR MOLYBDENUM AND MOLYBDENUM ALLOYS</b>	<b>250</b>
4.1 Types of Coating	250
4.1.1 Silicides	252
4.1.2 Sprayed Metals or Alloys	260
4.1.3 Electroplating	262
4.1.3.1 Metals	262
4.1.3.2 Metals + Ceramics	262
4.1.4 Miscellaneous	262
<b>5. PROTECTIVE COATINGS FOR TUNGSTEN AND TUNGSTEN ALLOYS</b>	<b>264</b>
5.1 Types of Coating	264
5.1.1 Silicides	266
5.1.2 Metals	268
5.1.3 Ceramics	270
5.2 Miscellaneous	270
<b>6. SUMMARY OF PERFORMANCE OF COATED REFRACTORY METALS</b>	<b>272</b>
6.1 Summary of Mean Performances	272
6.2 Current Maximum Performances	272
<b>SELECTED BIBLIOGRAPHY</b>	<b>277</b>
<b>DISTRIBUTION</b>	



	Page
<b>CHAPITRE V - REVETEMENTS PROTECTEURS</b>	
<b>1. GENERALITES</b>	<b>221</b>
1.1 Exigences Auxquelles Doit Répondre un Revêtement Protecteur	221
1.2 Brève Revue des Systèmes Protecteurs Actuellement les Plus Avancés	225
<b>2. REVETEMENTS PROTECTEURS POUR NIOBIUM ET ALLIAGES DE NIOBIUM</b>	<b>225</b>
2.1 Types de Revêtements	225
2.1.1 Métallisation par Projection	227
2.1.2 Immersion	229
2.1.3 Cémentation et Diffusion	233
2.1.4 Métaux Plaqués	239
2.2 Performances des Revêtements et Influence sur le Métal de Base	239
<b>3. REVETEMENTS PROTECTEURS POUR TANTALE ET ALLIAGES DE TANTALE</b>	<b>243</b>
3.1 Types de Revêtements	243
3.1.1 Aluminiures (General Telephone and Electronics)	245
3.1.2 Bérylliures (General Telephone and Electronics)	247
3.1.3 Siliciures	247
3.1.4 Métal + Céramique	249
<b>4. REVETEMENTS PROTECTEURS POUR MOLYBDENE ET ALLIAGES DE MOLYBDENE</b>	<b>251</b>
4.1 Types de Revêtements	251
4.1.1 Siliciures	253
4.1.2 Métaux ou Alliages Projetés	261
4.1.3 Electroplacage	263
4.1.3.1 Métaux	263
4.1.3.2 Métaux + Céramique	263
4.1.4 Divers	263
<b>5. REVETEMENTS PROTECTEURS POUR TUNGSTENE ET ALLIAGES DE TUNGSTENE</b>	<b>265</b>
5.1 Types de Revêtements	265
5.1.1 Siliciures	267
5.1.2 Métaux	269
5.1.3 Céramiques	271
5.2 Divers	271
<b>6. PERFORMANCES DES METAUX REFRACTAIRES AVEC REVETEMENTS</b>	<b>273</b>
6.1 Limites des Durées de Vie	273
6.2 Performances Maximum Actuelles	273
<b>BIBLIOGRAPHIE SUCCINCTE</b>	<b>277</b>
<b>DISTRIBUTION</b>	

# LIST OF ABBREVIATIONS

Å	angstrom
Btu	British Thermal Unit
E	Young's modulus
El	Elongation after tensile rupture test
f	Fatigue limit
HVN	Hardness Vickers number
kpsi	Kilo-pounds per square inch (1000 lb/in <sup>2</sup> )
mmHg	Millimeter of mercury (pressure)
ppm	parts per million
psi	lb/in <sup>2</sup>
R. T.	Room temperature
TIG	Arc welding with tungsten electrode and inert gas shielding
UTS	Ultimate Tensile Stress
YS	Yield Stress
Σ	Striction after tensile rupture test
2T	Bending over a radius equal to <u>2</u> x thickness
AFML	Air Force Material Laboratory
AGC	Aerojet General Corporation
AIME	American Institute of Mining and Metallurgical Engineers
ARF	Armour Research Foundation
ASD-TDR	Aeronautical Systems Division - Technical Document Report
ASM	American Society for Metals
ASTM	American Society for Testing and Materials
BMI	Battelle Memorial Institute
DMIC	Defense Materials Information Center
IIT	Illinois Institute of Technology
MAB	Materials Advisory Board
MIT	Massachusetts Institute of Technology
MRL	Materials Research Laboratory
ORNL-TID	Oak-Ridge National Laboratory, Technical Information Document
TAIME	Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers
TRW	Thompson Ramo Wooldridge
USAEC	United States Atomic Energy Commission
WADC	Wright Air Development Center
WADD	Wright Air Development Division
BuWeps	Bureau of Naval Weapons

# LISTE DES ABREVIATIONS

Å	angstrom
A	allongement après rupture en traction
cal	petite calorie
E	module d'élasticité (module d'Young)
f	limite de fatigue
HVN	nombre de dureté Vickers
LE	limite élastique en traction
mg	milligramme
mg/cm <sup>2</sup> -j	milligramme par cm <sup>2</sup> et par jour
mmHg	millimètre de mercure (pression)
ppm	partie par million
R	charge de rupture en traction
TIG	soudage à l'arc avec électrode de tungstène et protection par gaz neutre
ε	striction après rupture en traction
2T	pliage sur un poinçon ayant un rayon égal à <u>2</u> fois l'épaisseur

AFML	Air Force Material Laboratory
AGC	Aerojet General Corporation
AIME	American Institute of Mining and Metallurgical Engineers
ARF	Armour Research Foundation
ASD-TDR	Aeronautical Systems Division - Technical Document Report
ASM	American Society for Metals
ASTM	American Society for Testing and Materials
BMI	Battelle Memorial Institute
DMIC	Defense Materials Information Center
IIT	Illinois Institute of Technology
MAB	Materials Advisory Board
MIT	Massachusetts Institute of Technology
MRL	Materials Research Laboratory
ORNL-TID	Oak-Ridge National Laboratory, Technical Information Document
TAIME	Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers
TRW	Thompson Ramo Wooldridge
USAEC	United States Atomic Energy Commission
WADC	Wright Air Development Center
WADD	Wright Air Development Division
BuWeps	Bureau of Naval Weapons

## REFRACTORY METALS AND THEIR ALLOYS

R. Syre

## CHAPTER I - NIOBIUM AND NIOBIUM ALLOYS

## 1. PHYSICAL PROPERTIES OF NIOBIUM METAL

1.1 Atomic Number: 41      Atomic weight : 92.91      Group : V A

## 1.2 Crystal Structure

Body centred cubic (no transformation point) lattice constant :  $3.3004 \text{ \AA}$  at  $32^\circ\text{F}$ ;  
atomic diameter :  $2.94 \text{ \AA}$ .

## 1.3 Density

0.31 lb/in<sup>3</sup>.

## 1.4 Melting Point

4475°F.

## 1.5 Vapour Pressure

Temp. (°F)	2550	2900	4000	4500	4600	5430	8900
mmHg	$1 \times 10^{-13}$	$1 \times 10^{-10}$	$1 \times 10^{-5}$	$6 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-2}$	760

## 1.6 Specific Heat

0.064 Btu/lb°F - increases linearly with temperature up to 0.080 at  
2600°F.

## 1.7 Thermal Conductivity

30 Btu ft/h ft<sup>2</sup> °F at  $32^\circ\text{F}$  - increases linearly with temperature up to 41 at  
1170°F.

## 1.8 Thermal Expansion

Absolute coefficient of expansion at  $32^\circ\text{F}$ : 3.8 microinch/in °F  
Average coefficient of expansion between  $70^\circ\text{F}$  and  $T^\circ\text{F}$ : 4.05 microinch/in °F  
for  $T = 570^\circ\text{F}$   
4.47 microinch/in °F  
for  $T = 2200^\circ\text{F}$

(linear variation with temperature)

General equation:  $L_T = L_{70} (1 + 3.805 \times 10^{-6} \times T + 2.52 \times 10^{-10} \times T^2)$  (T in °F).

# METAUX REFRACTAIRES ET LEURS ALLIAGES

R. Syre

## CHAPITRE I - NIOBIUM ET ALLIAGES DE NIOBIUM

### 1. PROPRIETES PHYSIQUES DU NIOBIUM NON ALLIE

1.1 Numéro Atomique: 41      Masse atomique : 92,91      Groupe V A.

#### 1.2 Structure Cristalline

Cubique centré (pas de point de transformation) réseau : 3,3004 Å à 20° - diamètre atomique : 2,94 Å.

#### 1.3 Densité

8,60 g/cm<sup>3</sup>.

#### 1.4 Température de Fusion

2.468°C.

#### 1.5 Tension de Vapeur

Temp. °C	1.400	1.600	2.200	2.470	2.540	3.000	4.927
mmHg	$1 \times 10^{-13}$	$1 \times 10^{-10}$	$1 \times 10^{-5}$	$6 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-2}$	760

#### 1.6 Chaleur Spécifique

0,064 cal/g °C à 0°C - croît linéairement avec la température pour atteindre 0,080 à 1.400°C.

#### 1.7 Conductibilité Thermique

0,125 cal/cm s °C à 0°C - croît linéairement avec la température pour atteindre 0,168 à 600°C.

#### 1.8 Coefficient de Dilatation Linéaire

Coefficient de dilatation absolu à 0°C :  $6,89 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$   
 Coefficient de dilatation moyen entre 20°C et T°C :  $7,30 \times 10^{-6}$  pour T = 300°C  
 $8,04 \times 10^{-6}$  pour T = 1200°C

(variation linéaire avec la température)

Equation générale :  $L_T = L_{20} (1 + 6,892 \times 10^{-6} \times T + 8,17 \times 10^{-10} \times T^2)$  (T en °C).

### 1.9 Electrical Resistivity

16 microhm-cm at 32°F, increases linearly with temperature.  
 40 microhm-cm at 1100°F.  
 64 microhm-cm at 2200°F.

The temperature coefficient of electrical resistivity per °F is 0.0022 (0 to 1100°F).  
 Residual resistivity: 0.15 microhm-cm at 20°K.  
 Superconductivity first appears at 8°K.

### 1.10 Absorption Cross-Section (Thermal Neutrons)

1.1 barn/atom.

### 1.11 Spectral Emissivity:

0.374 for an average wavelength of 6500 Å from 2200 to 4000°F.

## 2. MECHANICAL PROPERTIES OF NIOBIUM METAL

### 2.1 Typical Analyses

The purity of niobium depends on the method of production (carbothermic reduction, etc.) and how it is consolidated (powder metallurgy, arc melting, electron beam melting). Typical impurity contents (in ppm) are:

	<i>Original product</i>	<i>Sintered product</i>	<i>Arc melted product</i>	<i>Electron beam melted product</i>
Oxygen	1000-8000	100-200	500-3000	20-50
Nitrogen	200-500	50-100	100-500	20-50
Carbon	400-1500	100-200	200-800	20-50
Hydrogen	100-800	5-10	30-100	1-5
Iron	500-1500	300-800	200-500	20-50
Silicon	500-1500	50-100	100-200	10-20
Titanium	200-500	50-100	100-300	5-10
Magnesium	100-200	10-20	50-100	-
Tantalum*	50-2500	50-2500	50-2500	50-2500

\* The tantalum content depends on the quality of the ores and the degree of Nb-Ta separation achieved in the chemical processing.  
 (Some early productions of Nb had a high Zr content).

### 1.9 Résistivité Electrique

16 microhm-cm à 0°C, croît linéairement avec la température.

40 microhm-cm à 600°C.

64 microhm-cm à 1.200°C.

Le coefficient de température de la résistivité électrique est 0,004 par °C (0-600°C).

La résistivité résiduelle est 0,15 microhm-cm à 20°K.

La superconductivité apparaît à 8°K.

### 1.10 Section de Capture (Neutrons Thermiques)

1,1 barn/atome.

### 1.11 Coefficient d'Emissivité

0,374 pour une longueur d'onde moyenne de 6.500 Å à 1.200-2.200°C.

## 2. PROPRIETES MECANIKES DU NIOBIUM NON ALLIE

### 2.1 Analyses Courantes

La pureté du niobium dépend de son mode de production (réduction - carbothermie, etc.) et de son mode de consolidation (métallurgie des poudres - fusion à l'arc - fusion par bombardement électronique). Les teneurs moyennes en impuretés sont les suivantes (en ppm):

	<i>Produit de départ</i>	<i>Après frittage</i>	<i>Après fusion arc</i>	<i>Après fusion bombardement électronique</i>
Oxygène	1.000-8.000	100-200	500-3.000	20-50
Azote	200-500	50-100	100-500	20-50
Carbone	400-1.500	100-200	200-800	20-50
Hydrogène	100-800	5-10	30-100	1-5
Fer	500-1.500	300-800	200-500	20-50
Silicium	500-1.500	50-100	100-200	10-20
Titane	200-500	50-100	100-300	5-10
Magnésium	100-200	10-20	50-100	-
Tantale*	50-2.500	50-2.500	50-2.500	50-2.500

\* La teneur en tantale dépend essentiellement de la qualité des minerais et de la séparation Nb-Ta plus ou moins poussée.

(Les premières productions de Nb contenaient de fortes teneurs en Zr).

## 2.2 Tensile Properties at High Temperature (Mean values)

	70°F		1100°F	1475°F	1800°F	2000°F	2200°F
	Annealed <sup>(a)</sup>	Cold worked 95%	Annealed <sup>(a)</sup>				
0.2% yield strength (kpsi)	26 <sup>(b)</sup> -43	83	17	14	12	9,3	-
Ultimate tensile strength (kpsi)	36 <sup>(b)</sup> -60	86	46	43	26	16	10
Elongation (%)	20-40 <sup>(b)</sup>	5	18	25	38	43	45

(a) 1 hour at 2200°F.

(b) electron beam melted.

It should be pointed out that niobium metal is subject to strain-ageing within the temperature range + 575 to + 925°F; the intensity of the effect varies according to the quantity of interstitial impurities present (especially oxygen and hydrogen). Additions of titanium, zirconium or vanadium delay the effect until 1300-1550°F.

## 2.3 Tensile Properties at Low Temperature - Ductile to Brittle Transition

Metal which has been electron beam melted and recrystallized (O<sub>2</sub>: 0.015%; N<sub>2</sub>: 0.005%; C: 0.004%; Ta: 0.18%) gave the following results under tensile test on unnotched specimens:

Temperature (°F)	70	-150	-240	-330	-420
Ultimate stress (kpsi)	36	54	80	104	150
Reduction of area (%)	95	90	93	70	2

In accordance with the general law, the transition temperature is increased by rapid mechanical testing, notching, recrystallization grain size (recrystallization in itself has no effect) and the impurity content - particularly interstitials and especially N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. The effects of nitrogen, hydrogen, oxygen and carbon are shown in the following table.

Transition temperatures (°F) in tensile test (Reduction of area)									
Nitrogen		Hydrogen			Oxygen			Carbon	
ppm	un-notched	ppm	un-notched	notched	ppm	un-notched	notched	ppm	un-notched
100	-330	20	-330	-330	150	-330	-330	1500	-330
200	- 20	200	+160	+210	500	-150	+ 30		
500	+180	400	+210	+300	1300	+ 10	+120		
600	+210				2500	+ 90			



## 2.2 Caractéristiques Mécaniques en Traction à Haute Température (Valeurs moyennes)

	20°C		600°C	800°C	980°C	1.090°C	1.200°C
	Etat recuit <sup>(a)</sup>	Etat écroui 95%	Etat recuit <sup>(a)</sup>				
Limite élastique à 0,2% (kg/mm <sup>2</sup> )	18 <sup>(b)</sup> -30	58	12	10	8	6,5	-
Charge de rupture (kg/mm <sup>2</sup> )	25 <sup>(b)</sup> -42	60	32	30	18	11	7
Allongement(%)	20-40 <sup>(b)</sup>	5	18	25	38	43	45

(a) 1 h à 1.200°C.

(b) métal fondu par bombardement électronique.

A signaler que le niobium non allié présente le phénomène de strain-aging dans la zone de température + 300, + 500°C, plus ou moins marqué suivant la quantité d'impuretés interstitielles (et spécialement oxygène, hydrogène). Les additions de titane, zirconium ou vanadium repoussent ce phénomène vers 700-850°C.

## 2.3 Caractéristiques de Traction à Basse Température - Transition Ductile-Fragile

Pour un métal fondu par bombardement électronique et recristallisé ( $O_2 = 0,015\%$  -  $N_2 = 0,005\%$  -  $C = 0,004\%$  -  $Ta = 0,18\%$ ), on obtient en traction sur éprouvettes lisses:

Température (°C)	20	-100	-150	-200	-250
Charge de rupture (kg/mm <sup>2</sup> )	25	38	56	73	105
Striction (%)	95	90	83	70	2

Suivant la loi générale, la température de transition est augmentée par la vitesse de l'essai mécanique, l'entaille, le grosseur du grain de recristallisation (la recristallisation proprement dite n'a pas d'effet), la teneur en impuretés, particulièrement interstitielles, et plus spécialement  $H_2$  et  $H_2$ . Le tableau ci-dessous montre les effets de l'azote, de l'hydrogène et du carbone.

Température de transition en essais de traction (striction) (°C)									
Azote		Hydrogène			Oxygène			Carbone	
ppm	non entaillé	ppm	non entaillé	entaillé	ppm	non entaillé	entaillé	ppm	non entaillé
100	-200	20	-200	-200	150	-200	-200	1.500	-200
200	- 30	200	+ 70	+100	500	-100	0		
500	+ 80	400	+100	+150	1.300	- 10	+ 50		
600	+100				2.500	+ 30			

Transition temperature ( $^{\circ}\text{F}$ ). Influence of type of test		
	Low strain rate on unnotched specimen (reduction of area)	Notch impact test (absorbed energy)
Arc melted	-330	- 20
Electron beam melted	-350	-240

For recrystallized metal of average purity (e.g.,  $\text{O}_2$ : 0.015%;  $\text{N}_2$ : 0.01%;  $\text{H}_2$ : 0.001%; C: 0.01%; Fe: 0.08%; Ta: 0.2%), the average ductile-to-brittle transition temperature may be said to be in the region of  $-240$  to  $-320^{\circ}\text{F}$  in a tensile test on an unnotched specimen.

Figure 1 compares the behaviour of the various refractory metals:

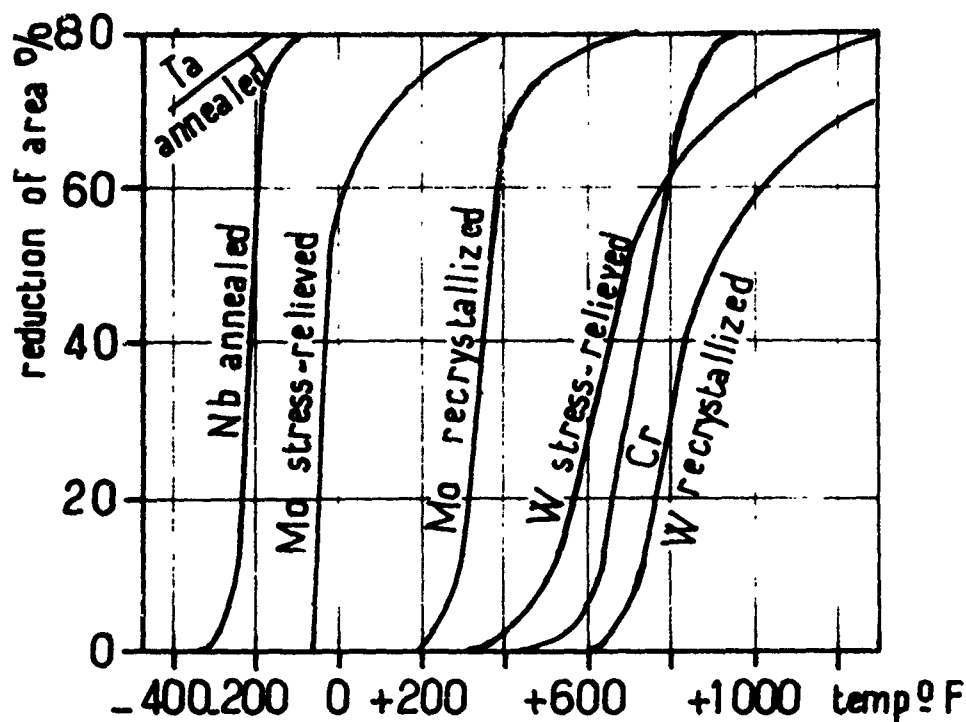


Fig.1 Transition temperature. Low rate tensile test. Unnotched specimen

Température de transition (°C). Influence du type d'essai		
	Traction lente sur éprouvette lisse (striction)	Flexion par choc Eprouvette entaillée (énergie absorbée)
Nb fondu à l'arc	-200	- 30
Nb fondu par bom- bardement électronique	-210	-150

Pour un métal recristallisé de pureté moyenne (par exemple:  
 $O_2 = 0,015\%$  -  $N_2 = 0,01\%$  -  $H_2 = 0,001\%$  -  $C = 0,01\%$  -  $Fe = 0,08\%$  -  $Ta = 0,2\%$ ) on peut  
dire que la température de transition ductile-fragile moyenne est de l'ordre de  
-150/-195°C en essai de traction non entaillé.

La Figure 1 donne une comparaison du comportement des différents métaux réfractaires.

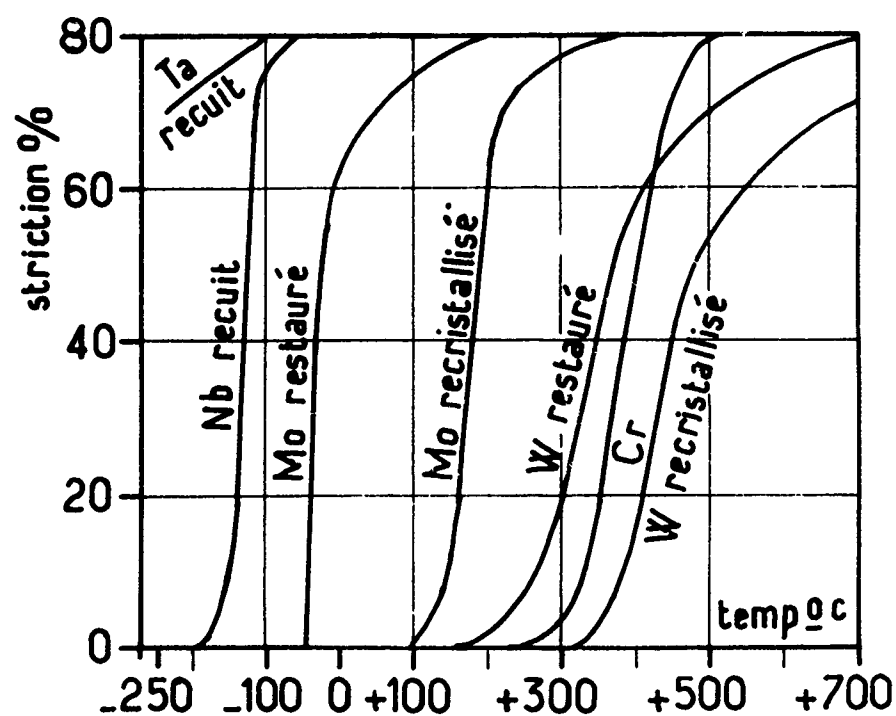


Fig.1 Température de transition, essai de traction lente  
sur éprouvette lisse

## 2.4 Hardness

Hardness is strongly affected by the impurity content (see 2.8) and by cold working (see 2.9).

According to temperature, hardness varies as follows:

Temperature ( $^{\circ}\text{F}$ )	70	750	1100	1470	1830	2200	2400
Vickers number	85	78	69	33	22	16	8

## 2.5 Young's Modulus

Temperature ( $^{\circ}\text{F}$ )	70	750	1470	2200	2500	3700
E ( $10^6$ psi)	16	15	14	13	11.5	8

(Static Young's modulus measured under argon atmosphere on bars of electron beam melted and recrystallized metal -  $\text{O}_2$ : 0.01%;  $\text{N}_2$ : 0.005%; C: 0.005%;  $\text{H}_2$ : 0.001%).

## 2.6 Fatigue Strength

Rotative beam tests at  $10^7$  cycles give a fatigue limit on annealed metal of 30,000 psi at room temperature. The figure varies somewhat according to the amount of cold work.

## 2.7 Creep Properties

Depends mainly on purity.

### 2.7.1 Stress-Rupture Data

On recrystallized metal (mean values):

Temperature ( $^{\circ}\text{F}$ )	Stress (kpsi) for a life of		
	1h	10h	100h
1625			20
1800	18	17	16
2000	14	13	12
2100	—	—	10
2200	7	6	4

#### 2.4 Dureté

La dureté est très fortement influencée par la teneur en impuretés (voir 2.8) et par l'état d'écrouissage (voir 2.9).

En fonction de la température, la dureté varie comme suit:

Température (°C)	20	400	600	800	1.000	1.200	1.300
Dureté Vickers	85	78	69	33	22	16	8

#### 2.5 Module D'Elasticité en Traction

Température (°C)	20	400	800	1.200	1.600	2.000
E (kg/mm <sup>2</sup> )	11.200	10.500	9.800	9.100	8.300	5.600

(module d'élasticité statique mesuré sous argon, sur barre de métal fondu par bombardement électronique et recristallisé -  $O_2 = 0,01\%$  -  $N_2 = 0,005\%$  -  $C = 0,05\%$  -  $H_2 = 0,001\%$ ).

#### 2.6 Résistance à la Fatigue

La résistance à la fatigue en flexion rotative à  $10^7$  alternances est de 21 kg/mm<sup>2</sup> à 20° sur métal recuit. Elle varie peu en fonction du degré d'écrouissage à froid.

#### 2.7 Résistance au Fluage

Elle dépend fortement de la pureté.

##### 2.7.1 Rupture Différée

Sur métal recristallisé (valeurs moyennes):

Température (°C)	Contrainte (kg/mm <sup>2</sup> ) donnant une durée de vie de		
	1h	10h	100h
880			14
980	13	12	11
1.090	10	9	8
1.150			7
1.200	5	4	3

## 2.7.2 Creep Stress

On cold worked bars:

	Stress (kpsi)	Time needed (in hours) to obtain an elongation of				
		0.1%	0.2%	0.3%	1%	2%
at 1300°F	2.2	300	1600	—	—	—
	4.2	200	550	1500	—	—
	6.5	180	500	1100	—	—
at 1830°F	6	—	—	—	24	—
	10.7	40	—	—	—	—
	17	—	—	—	1	4

## 2.8 Effect of Impurities (Oxygen and Nitrogen)

2.8.1 Effect on Properties at Room Temperature  
(Annealed metal):

Oxygen (%)	0.2% yield strength (kpsi)	Ultimate tensile strength (kpsi)	Elongation (%)
0.02	30	47	35
0.04	44	54	29
0.10	70	90	17
0.20	80	100	17
0.28	90	115	15
0.32	98	133	12
0.37	106	133	10
0.41	109	134	9

2.8.2 Effect on Properties at High Temperatures  
(Annealed metal) — Ultimate tensile strength (kpsi)

Temperature (°F)	Oxygen (%)						
	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12	0.14
570	43	65	88	—	—	—	—
930	40	46	50	54	57	62	68

### 2.7.2 Fluage

Sur barre écrouie:

	Contrainte (kg/mm <sup>2</sup> )	Temps (h) pour obtenir un allongement de				
		0,1%	0,2%	0,3%	1%	2%
à 700°C	1,5	300	1.600	—	—	—
	3	200	550	1.500	—	—
	4,5	180	500	1.100	—	—
à 1.000°C	4,2	—	—	—	24	—
	7,5	40	—	—	—	—
	12	—	—	—	1	4

### 2.8 Influence des Impuretés (Oxygène - Azote)

#### 2.8.1 Effet sur les Caractéristiques à 20°C (Métal recuit):

Oxygène (%)	Limite élastique (kg/mm <sup>2</sup> )	Charge de rupture (kg/mm <sup>2</sup> )	Allongement (%)
0,02	21	33	35
0,04	31	38	29
0,10	49	63	17
0,20	56	70	17
0,28	63	80	15
0,32	69	95	12
0,37	74	95	10
0,41	76	96	9

#### 2.8.2 Effet sur les Caractéristiques à Haute Température (Métal recuit) - Charge de rupture en kg/mm<sup>2</sup>

Tempé- rature (°C)	Oxygène (%)						
	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,12	0,14
300	30	45	62	—	—	—	—
500	28	32	35	38	40	43	48

### 2.8.3 Effect on Hardness at Room Temperature (Annealed metal):

$O_2$ (%)	0.02	0.03	0.05	0.1	0.2	0.3	0.6	0.75
Vickers Number	60	87	100	160	200	240	300	350

$O_2 + N_2$ (%)	0.07	0.5	1
Vickers Number	100	250	300

See also Section 2.3.

## 2.9 Cold Working, Stress-Relief and Recrystallization

### 2.9.1 Cold Working

Mechanical properties improve according to the amount of cold work, whereas ductility is impaired (see 2.2). The following effect on the Vickers number is observed:

Cold-working percentage	0 <sup>(a)</sup>	20	40	60	80	90
Metal No. 1 <sup>(b)</sup>	85	120	140	150	160	165
Metal No. 2 <sup>(c)</sup>	55	90	110	130	145	155

(a) recrystallized.

(b) powder metallurgy.

(c) electron beam melted.

The effect of cold working on properties at high temperature is also favourable up to about recrystallization temperature, but that temperature is *lowered* by cold working.

### 2.9.2 Stress-Relief

Cold worked metal is relieved by heat treatment at 1375-1600°F (1 hour) or 1700-1800°F (15 minutes).

### 2.9.3 Recrystallization

Maximum softening and plasticity are obtained from fine-grain recrystallized metal. The purer the metal, and the greater the amount of cold working, the lower the recrystallization temperature becomes:

Degree of cold work (%)	Recrystallization temperature (°F)
20	2300-2500
50	2000-2200
85	1830-2100



### 2.8.3 Effet sur la Dureté à 20°C (Métal recuit):

$O_2$ (%)	0,02	0,03	0,05	0,1	0,2	0,3	0,6	0,75
Dureté Vickers	60	87	100	160	200	240	300	350

$O_2 + N_2$ (%)	0,07	0,5	1
Dureté Vickers	100	250	300

Voir également Section 2.3.

## 2.9 Ecrouissage - Restauration - Recristallisation

### 2.9.1 Ecrouissage

Les caractéristiques mécaniques augmentent en fonction du degré d'écroutissage à froid, tandis que la ductilité diminue (voir 2.2). La dureté Vickers est affectée comme suit:

d° d'écroutissage %	0 <sup>(a)</sup>	20	40	60	80	90
Métal 1 <sup>(b)</sup>	85	120	140	150	160	165
Métal 2 <sup>(c)</sup>	55	90	110	130	145	155

(a) Recristallisé. (b) Métallurgie des poudres. (c) fondu par bombardement électronique.

L'influence de l'écroutissage sur les caractéristiques à chaud est également favorable jusqu'au voisinage de la température de recristallisation, mais cette température est abaissée par l'écroutissage.

### 2.9.2 Restauration

On obtient un adoucissement du métal écroui pour des traitements thermiques à 750-870°C (1h) ou 930-980°C (15 min).

### 2.9.3 Recristallisation

L'adoucissement et la plasticité maximum sont obtenus pour un métal recristallisé à grain fin. La température de recristallisation est d'autant plus basse que le métal est plus pur ou plus écroui:

Degré d'écroutissage	Température de recuit (°C)
20%	1.250-1.350
50%	1.090-1.200
85%	1.000-1.150

Generally speaking, the normal recrystallization heat treatment is given as 2100 to 2300°F (1 hour).

Higher annealing temperatures produce:

- coarsening of the grain, where there has been little cold working before annealing (critical cold working):

Grain size (mils) after 5% cold working and annealing:

Annealing temp. (°F)	2200	2400	2600	3000	3600
Grain size (mils)	1.3	8	12	24	28

- general coarsening of the grain:

Grain size (mils):

Cold-working (%)	Annealing temperature (°F)				
	2200	2400	2600	3000	3600
50	1.6	2	2.8	6	12
80	1.3	1.6	2	4	10
95	0.6	0.6	1.3	2	8

### 3. CORROSION BY GASES, CHEMICALS AND LIQUID METALS

#### 3.1 Resistance to Oxidation

Oxidation rate of niobium in air at various temperatures:

Temperature (°F)	Held at indicated temperature for 16 hours			Weight gain (mg/cm <sup>2</sup> h)
	Oxygen penetration (mils)	Surface loss by scaling (mils)	Total (mils)	
1000	4	—	4	6.5
1200	4	—	4	6
1400	12	—	12	20
1600	31	46	77	48
1800	39	47	86	41
2000	>95	49	>145	36
2200	>440*	—	—	87

\* 10 hours only.

En général, le traitement thermique normal de recristallisation s'opère à 1.150-1.250°C (1h).

Pour des températures de recuit plus élevées, on observe:

- d'une part, un grossissement du grain en cas de faible écrouissage avant recuit (écrouissage critique):

Grosseur du grain (en microns) après écrouissage de 5% et recuit:

<i>T° de recuit (°C)</i>	1.200	1.300	1.450	1.650	2.000
Grosseur du grain	30	200	300	600	700

- d'autre part, un grossissement général du grain:

Grosseur du grain en microns:

<i>Ecroutis-</i> <i>sage</i> <i>(%)</i>	<i>Température de recuit (°C)</i>				
	1.200	1.300	1.450	1.650	2.000
50	40	50	70	150	300
80	30	40	50	100	250
95	15	15	30	50	200

### 3. CORROSION PAR LES GAZ, PRODUITS CHIMIQUES, METAUX LIQUIDES

#### 3.1 Résistance à l'Oxydation

Vitesse d'oxydation du niobium dans l'air à différentes températures

<i>Température (°C)</i>	<i>Maintien 16h à la t° indiquée</i>			<i>Gain de poids (mg/cm² h)</i>
	<i>Pénétration de l'oxygène (microns)</i>	<i>Récession de la surface (microns)</i>	<i>Total (microns)</i>	
540	100	—	100	6,5
650	100	—	100	6
760	300	—	300	20
870	775	1.150	1.925	48
980	975	1.175	2.150	41
1.090	>2.400*	1.225	>3.625	36
1.200	>11.000*	—	—	87

\* 10h seulement.

Niobium oxide  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  is relatively stable and does not begin to melt until  $2700^\circ\text{F}$ , but the diffusion of oxygen leads to scaling, progressive deterioration and brittleness. Protective coatings are necessary for temperatures of more than  $1550^\circ\text{F}$ , but failure of the coating does not produce catastrophic deterioration, as it does with molybdenum.

Figure 2 shows a comparison of the oxidation rates of the various refractory metals:

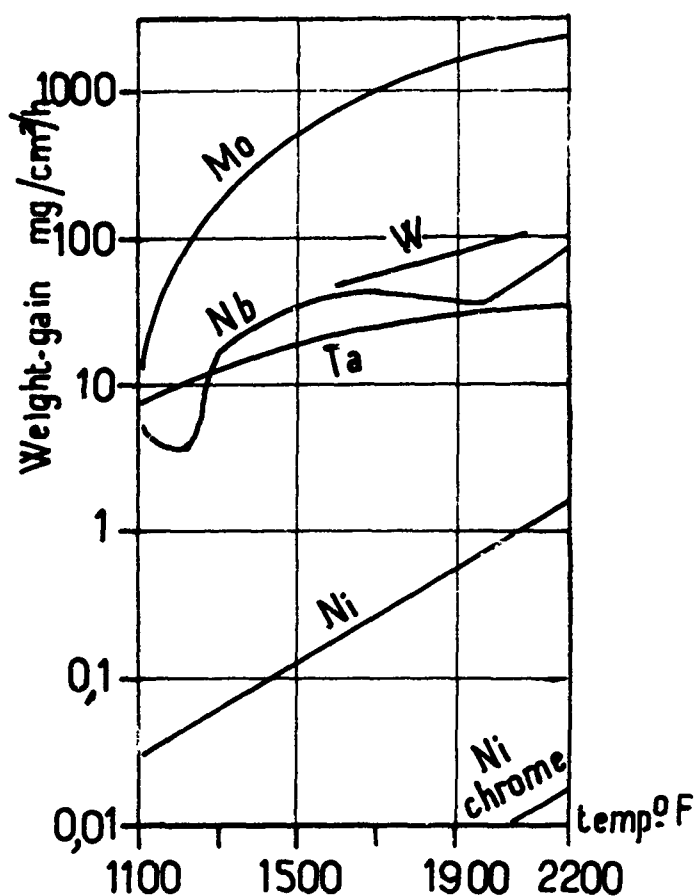


Fig.2 Oxidation rate of refractory metals in air

### 3.2 Resistance to Water and Water Vapour

Niobium does not behave particularly well in water or water vapour at high temperature and up to  $900^\circ\text{F}$  its mechanical properties are not better than those of Zircaloy 2.

L'oxyde de niobium  $Nb_2O_5$  est relativement stable et ne commence à fondre qu'à  $1.480^{\circ}C$ . Cependant, la diffusion de l'oxygène conduit à un calaminage, à une attaque progressive et à une fragilisation. Des revêtements protecteurs sont nécessaires pour des températures supérieures à  $850^{\circ}C$ , mais la rupture du revêtement n'amène pas à une dégradation catastrophique, comme dans le cas du molybdène.

La Figure 2 donne une comparaison de la vitesse d'oxydation des différents métaux réfractaires.

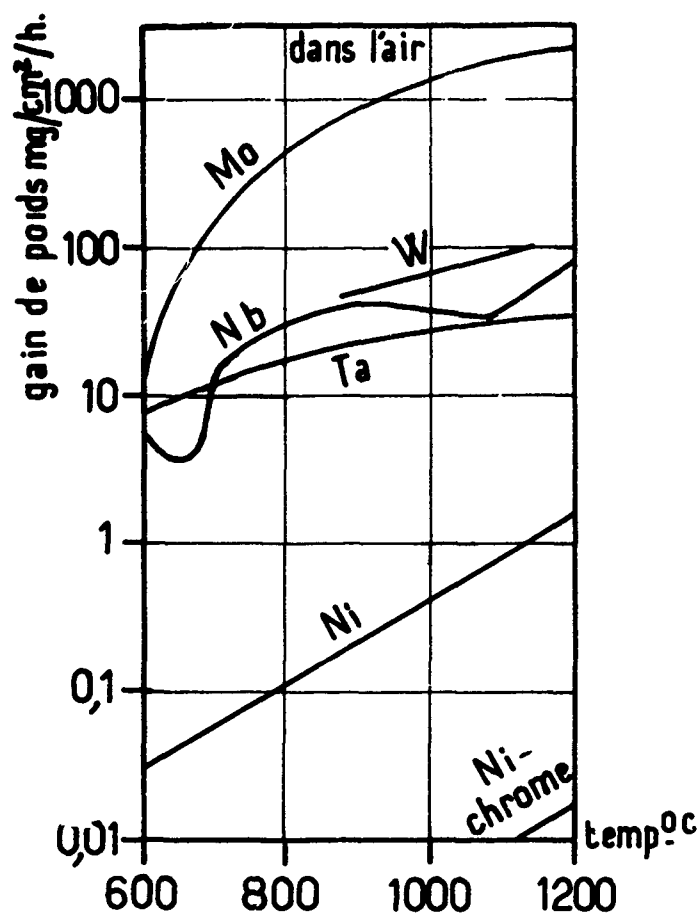


Fig.2 Vitesse d'oxydation sur métaux réfractaires dans l'air

### 3.2 Résistance à l'Eau et à la Vapeur d'Eau

Le niobium ne se comporte pas particulièrement bien dans l'eau ou la vapeur d'eau à haute température et jusqu'à  $500^{\circ}C$  ses caractéristiques mécaniques ne sont pas supérieures à celles du Zircaloy 2.

### 3.3 Resistance to Various Chemicals

On the whole, niobium's resistance to corrosion is much the same as that of tantalum (see Chapter II, Section 2.10.2), but niobium is always found to be less resistant than tantalum which may sometimes be completely inert. In cases where tantalum is insufficiently resistant, niobium is weaker still. The coefficient of absorption of the hydrogen released by reactions is always greater for niobium than for tantalum. This results in unacceptable brittleness at an earlier stage: the higher the temperature, the greater the brittleness.

### 3.4 Resistance to Liquid Metals

Na - K - Li: niobium is highly resistant to these three liquid metals up to at least 1800°F, provided that they are not contaminated by oxygen and that the metal itself has a very low content of interstitial impurities. (The reaction to liquid Li at 820°C becomes considerable when the metal contains more than 250 ppm of oxygen).

Hg : no reaction up to at least 1200°F.

Pb : no reaction up to at least 1475°F.

Bi : no reaction up to at least 1000°F.

Sn : very good resistance up to 1175°F, but at 1475°F the metal is subject to severe corrosion.

## 4. FABRICATION

### 4.1 Welding and Brazing

The welding properties of niobium are excellent, either by the TIG method (provided that all necessary precautions are taken to avoid contamination of the metal) or by the electron beam method. The welds are as ductile as the base metal.

The following technique is generally used for brazing niobium to other metals: electro-plating with Cu or Ag on both the metals to be joined, followed by the usual processes.

### 4.2 Forming

Annealed or slightly cold-worked niobium can readily be fashioned cold in all kinds of operations. Slight heating does not make working easier but is likely to make the metal brittle by contamination in air. If the metal becomes over-hardened by working it can be softened by heat treatment in vacuo.

### 3.3 Résistance à Différents Agents Chimiques

Dans l'ensemble, la tenue à la corrosion du niobium est assez voisine de celle du tantale (voir chapitre II, Section 2.10.2), mais cependant on constate toujours que le niobium résiste moins bien que le tantale (qui reste parfois absolument inerte) ou, au mieux, de façon équivalente. Dans les cas où le tantale résiste mal, le niobium résiste encore plus mal. En outre, le coefficient d'absorption de l'hydrogène dégagé par les réactions est beaucoup plus important pour le niobium que pour le tantale. Il s'ensuit donc une fragilisation réductrice plus rapide, et d'autant plus marquée que la température est plus élevée.

### 3.4 Résistance aux Métaux Fondus

Na - K - Li: le niobium résiste bien jusqu'à au moins 1.000°C à ces trois métaux fondus, à condition que ceux-ci soient non contaminés par l'oxygène et que le métal lui-même contienne de faibles teneurs en impuretés interstitielles. (L'attaque par Li fondu à 820° devient notable lorsque le métal contient plus de 250 ppm d'oxygène).

Hg : pas d'attaque jusqu'à au moins 640°C.

Pb : pas d'attaque jusqu'à au moins 800°C.

Bi : pas d'attaque jusqu'à au moins 550°C.

Sn : très bonne résistance jusqu'à 630°C, mais à 800°C le métal subit une corrosion sévère.

## 4. FABRICATION

### 4.1 Soudage et Brasage

La soudabilité du niobium est excellente, soit par la méthode TIG (à condition d'opérer avec toutes les précautions requises pour ne pas contaminer le métal), soit par bombardement électronique. Les soudures sont aussi ductiles que le métal de base.

Pour le brasage du niobium à d'autres métaux, on utilise en général la technique suivante: électroplacage de Cu ou Ag sur les deux métaux à relier et brasage par les procédés habituels.

### 4.2 Mise en Forme

Le niobium recuit ou légèrement écroui peut être facilement travaillé à froid dans tous les cas d'opération. Un chauffage, même léger, n'améliore en rien la facilité de travail, mais risque au contraire de fragiliser le métal par contamination par l'air. Si le travail écrouit trop le métal, on peut pratiquer des recuits intermédiaires d'adoucissement sous vide.

#### 4.3 Machining

It must be remembered that, especially in the annealed state, the metal is soft and clings to the tools, behaving in this respect rather like annealed copper or even lead. The following requirements should be borne in mind:

very sharp, high speed steel tools;

high cutting speeds;

generous lubrication (with carbon tetrachloride (toxic fumes) or special fluids for delicate machining operations);

light finishing cuts are not as good as reasonably heavy cuts.

Subsequent surface grinding is practically impossible, especially on annealed metal.

### 5. NIOBIUM ALLOYS - PURPOSE AND COMPOSITION

#### 5.1 General

Investigations of niobium-base alloys in recent years have varied in their objectives as follows:

1st Phase: improvement of resistance to oxidation, a line which has unfortunately met with little success to date;

2nd Phase: substantial improvement in mechanical properties at high temperatures, usually to the detriment of other properties (plasticity, weldability and ductile-to-brittle transition temperature); these are "first generation" alloys and include: D31, D41, F48, F50, Cb74, Cb7, etc.

3rd Phase: Improvement of mechanical properties at high temperatures, but with due regard to properties such as: weldability (Sheet Rolling Program of the US Department of Defense), ductility, weldability, moderate resistance to oxidation, suitability for taking coatings, possibility of nuclear applications, etc. These are "second generation" alloys, such as: D14, D36, D33, FS85, B66, B77, AS30, etc.

Working solely with a view to improving mechanical properties at high temperatures, two lines have been very strongly developed: solid solution strengthening and dispersion hardening, or a combination of both.

#### 5.2 Solid Solution Strengthening

The factors involved are: degree of solid solubility, differences of atomic diameter and electronic configuration, coefficient of diffusion (which is dependent on melting point).



#### 4.3 Usinage

Pour les opérations d'*usinage*, il faut tenir compte que le métal (surtout à l'état recuit) est à la fois mou et très collant aux outils, se rapprochant, de ce point de vue, du comportement du cuivre recuit ou même du plomb. Les principes ci-après peuvent être suivis:

- outils en acier rapide très bien affûtés
- grande vitesse de coupe
- lubrification abondante (tétrachlorure de carbone (vapeurs toxiques) ou liquides spéciaux pour les usinages délicats)
- en finition, une profondeur de passe assez forte est préférable à une faible passe.

La rectification (tout au moins sur métal recuit) est pratiquement impossible.

#### 5. ALLIAGES DE NIOBIUM (GENERALITES ET COMPOSITION)

##### 5.1 Généralités

Les recherches sur les alliages de niobium dans les dernières années ont eu successivement les objectifs ci-après.

Phase 1: amélioration de la résistance à l'oxydation, voie qui s'est malheureusement avérée sans succès suffisant jusqu'à présent;

Phase 2: amélioration massive des caractéristiques mécaniques à chaud, au détriment le plus souvent d'autres propriétés (plasticité - température de transition ductile-fragile); c'est la "première génération" d'alliages, parmi lesquels se trouvent entre autres: D31, D41, F48, F50, Cb74, Cb7.

Phase 3: amélioration des caractéristiques mécaniques à chaud, mais en prenant en considération des caractéristiques telles que: fabricabilité (Sheet Rolling Program de l'US Department of Defense), ductilité, soudabilité, résistance modérée à l'oxydation, aptitude à recevoir les revêtements, possibilité d'application dans l'énergie nucléaire, etc. C'est la "deuxième génération" d'alliages, tels que: D14, D30, D33, FS85, B66, B77, AS30, etc.

En se basant uniquement sur la recherche de l'accroissement des caractéristiques mécaniques à chaud, deux voies ont été particulièrement développées: le durcissement par solution solide et le durcissement par phase dispersée, combinés ou non.

##### 5.2 Durcissement par Solution Solide

Les facteurs qui interviennent sont: le degré de solubilité solide, les différences de rayon atomique et de configuration électronique, le coefficient de diffusion (lié à la température de fusion).

Generally speaking, the effect of elements in solid solution may be summed up as follows :

Better yield strength at high temperatures: in descending order of effectiveness: Cr (but solid solubility is limited), V, Zr, Re, Al (but solid solubility is limited), W, Mo, Hf, U, Ti, and Ta;

Better creep resistance: Mo and W have the most marked effect. Ta has a marked effect at 1300°F and over, and V up to 2200°F. Ti has a favourable effect on pure Nb metal, but is usually harmful in complex alloys.

Ductility at high temperatures: distinctly improved by Ti. A V content of more than 12% makes the metal far more brittle, as do W and Mo at contents over 15%. Cr and Zr also increase brittleness;

Better recrystallisation temperatures: in descending order of effectiveness: W - Mo - V and Ta. Titanium has no effect on pure niobium metal but tends to reduce the recrystallisation temperatures of complex alloys;

Modulus of elasticity: increased by W and Mo but tends to be reduced by Ti in complex alloys;

Ductile-to-brittle transition temperature: the most harmful elements are: H, O, N, and C. The following metallic elements should be noted, in descending order of harmful effect: Re (8% Re brings the ductile-to-brittle transition temperature up from -300°F to +575°F), Al, Mo, W, Cr, Zr, V, Hf and Ti. Tantalum tends to lower the ductile-to-brittle transition temperature.

### 5.3 Dispersion Strengthening

Research is directed towards obtaining the finest possible dispersion, evenly distributed and with the highest possible temperature of solution in the matrix. Such a dispersion may be obtained either naturally or artificially or by a heat treatment consisting of solid solution followed by pre-precipitation. A great deal of activity is being concentrated on this field, but the basic understanding of the phenomena involved has only reached the initial exploration stage.

Pure intermetallic compounds are little used, for they produce thermally unstable alloys and redissolve quite rapidly in the matrix. The hardening of niobium alloys is based principally on the formation of compounds of high thermodynamic stability which redissolve only at relatively high temperatures; these are formed from additions of Ti, Zr, Hf and Cr, rare earths and the interstitial elements (O - N - C - B) which are present in or added to the basic matrix. Research is also being done to determine the action of natural or artificial compounds which are perfectly stable up to the melting point of the alloy, whether added or formed before or during consolidation.

---

\* According to Briggs. Department of Mines, Ottawa, Report IC 153, July 1963.

D'une façon générale, l'action des éléments en solution solide peut se résumer comme suit\* :

Amélioration de la charge de rupture à chaud: par ordre d'efficacité décroissante, on note: Cr (mais solubilité solide limitée), V, Zr, Re, Al (mais solubilité solide limitée), W, Mo, Hf, U, Ti, Ta;

Amélioration de la résistance au fluage: Mo, W ont l'effet le plus marqué. Ta a un effet marqué à 1.250°C et au-dessus. V a un effet marqué jusqu'à 1.200°C. Ti a un effet favorable sur Nb non allié, mais le plus souvent défavorable dans les alliages complexes;

Effet sur la ductilité à chaud: Ti l'améliore nettement. V à teneurs supérieures à 12% est fragilisant marqué, de même que W et Mo pour des teneurs supérieures à 15%. Cr et Zr sont également des fragilisants marqués;

Amélioration de la température de recristallisation: par ordre d'efficacité décroissante, on note: W - Mo - V - Ta - Le titane n'a pas d'effet sur le niobium non allié et tend à diminuer la température de recristallisation dans les alliages complexes;

Effet sur le module d'élasticité: W - Mo l'augmentent. Ti tend à le diminuer dans les alliages complexes;

Effet sur la température de transition ductile-fragile: les éléments les plus nocifs sont: H, O, N, C. Pour les éléments métalliques, on note, par ordre d'effet nocif décroissant: Re (8% de Re font passer la température de transition ductile-fragile de - 200°C à + 300°C), Al, Mo, W, Cr, Zr, V, Hf, Ti. Le tantale tend à abaisser la température de transition ductile-fragile.

### 5.3 Durcissement par Dispersion

On recherche la formation d'une dispersion la plus fine possible, régulièrement distribuée, et dont la température de mise en solution dans la matrice soit la plus élevée possible. Cette dispersion peut être obtenue, soit naturellement, soit artificiellement, soit par traitement thermique de mise en solution solide suivie de pré-précipitation. Une grande activité est déployée dans ce domaine, mais la compréhension basique des phénomènes n'en est qu'au premier stade d'exploration.

Les composés purement intermétalliques sont assez peu utilisés, car ils donnent des alliages instables thermiquement et se redissolvent dans la matrice assez rapidement. Le durcissement des alliages de niobium est principalement basé sur la formation de composés à haute stabilité thermodynamique, qui ne se redissolvent qu'à température relativement élevée, formés à partir d'additions de Ti, Zr, Hf, Cr, terres rares, et des éléments interstitiels (O - N - C - B) présents ou ajoutés dans la matrice de base. On recherche également l'action de composés naturels ou artificiels parfaitement stables jusqu'à la température de fusion de l'alliage, ajoutés ou créés avant la consolidation ou pendant la consolidation.

---

\* D'après Briggs. Department of Mines, Ottawa, Report IC 153, July 1963.

#### 5.4 Composition of Niobium Alloys

The following table lists the best-known alloys, grouped according to mechanical strength at high temperatures:

Producer	Reference	Composition (%)							Other	General remarks
		W	Mo	Ti	Zr	V	Ta	C		
High-Strength Alloys										
General Electric	AS30	20			1			0.1		
Westinghouse	B77	10			5			1		Readily formable
Wah-Chang	C120	15	5		1					Low interstitial content
Wah-Chang	C129Y	10							10 Hf (+ Y)	Readily formable
Pratt-Whitney	C132M	15	5		1		19	0.02		
Union Carbide	Cb7	28		7						Resistant to oxidation <sup>(a)</sup>
Union Carbide	Cb74	10			5			0.03		} Can be cold-rolled. Low resistance to oxidation
Haynes Stellite	Cb752	10			2.5			0.02		
Union Carbide	Cb84	20	3	7						
Union Carbide	Cb85	20	3	7	1					
Fansteel	CT2WZ	10			1		24			
Du Pont	D35	10			3					
Du Pont	D40	15	5		1			0.1		Very difficult to process
Du Pont	D41	20	6	10				0.08		Resistant to oxidation <sup>(a)</sup>
General Electric	F44		15		1			0.05		
General Electric	F48	15	5		1			0.06		Very difficult to process
Fansteel	FS85	11			0.6-		27			Readily formable
Westinghouse	NC181		5		1	5		*(b)		
Stauffer	SCb291	10					10			Readily formable,
IMI	Sn16	11	3					0.08	2 Hf	fairly good
Pechiney	P311M	*	*	*	*	*		*		welding properties.
Average-Strength Alloys										
General Electric	AS55	5-10			1			0.06	0.6 Y <sup>(c)</sup>	Readily formable
Westinghouse	B33					5				Readily formable, fairly good welding properties
Westinghouse	B55		5			5				
Westinghouse	B66		5		1	5				Readily formable

(Continued)

See references (a) (b) and (c) (page 28)

#### 5.4 Composition des Alliages de Niobium

La tableau ci-après donne une liste des alliages les plus connus, groupés en fonction de leur résistance mécanique à chaud:

Producteur	Désignation	Composition (%)							Autres	Remarques générales
		W	Mo	Ti	Zr	V	Ta	C		
Alliages à Hautes Caractéristiques										
General Electric	AS30	20			1			0,1		Bonne fabricabilité Basses teneurs en interstitiels
Westinghouse	B77	10				5		1		
Wah-Chang	C120	15	5		1					
Wah-Chang	C129Y	10							10 Hf (+ Y)	Bonne fabricabilité
Pratt-Whitney	C132M	15	5		1		19	0,02		
Union Carbide	Cb7	28		7						
Union Carbide	Cb74	10			5			0,03		Résistance à l'oxydation <sup>(a)</sup>
Haynes Stellite	Cb752	10			2,5			0,02		Laminable à froid. Faible résistance à l'oxydation
Union Carbide	Cb84	20	3	7						
Union Carbide	Cb85	20	3	7	1					
Fansteel	CT2WZ	10			1		24			
Du Pont	D35	10			3					
Du Pont	D40	15	5		1			0,1		Très difficile à transf.
Du Pont	D41	20	6	10				0,08		Résistance à l'oxydation <sup>(a)</sup>
General Electric	F44		15		1			0,05		
General Electric	F48	15	5		1			0,06		Très difficile à transf.
Fansteel	FS85	11			0,6-1		27			Bonne fabricabilité
Westinghouse	NC181		5		1	5		*(b)		
Stauffer	SCh291	10					10			
IMI	Su16	11	3					0,08	2 Hf	Bonne fabricabilité
Pechiney	P311M	*		*	*	*		*		Assez bon soudage
Alliages à Caractéristiques Moyennes										
General Electric	AS55	5-10			1			0,06	0,6 Y <sup>(c)</sup>	Bonne fabricabilité
Westinghouse	B33					5				Bonne fabricabilité
Westinghouse	B55		5			5				Assez bon soudage
Westinghouse	B66		5		1	5				Bonne fabricabilité

(Voir page suivante)

Voir références (a) (b), (c) (page 29).

Producer	Reference	Composition (%)								Other	General remarks
		W	Mo	Ti	Zr	V	Ta	C			
Average-Strength Alloys											
Du Pont	D31		10	10				0.1			Resistant to oxidation <sup>(a)</sup>
Du Pont	D32										
Du Pont	D33					4					
Du Pont	D44	10						0.1			Readily formable
General Electric	F50	15	5	5	1			0.06	O <sub>2</sub> = 0.04		
Fansteel	FS82				1		33				
											Resistant to oxidation <sup>(a)</sup> , readily formable, fairly good welding properties
Fansteel	FS82B				1		33	0.1			
Fansteel	FS83	5			1		33	*			
Westinghouse	NC31		5		1				5 Hf		
Westinghouse	NC32			1	1				5 Hf		
Stauffer	T1520	15					20				
Stauffer	T2020	20					20				
Westinghouse	VAM19		2						5 Hf		
Du Pont	X110	10			1			0.1			See D43
Low-Strength Alloys											
Wah-Chang	C103			1	0.5				10 Hf		Readily formable, fairly good welding properties
Union Carbide	Cb6	10		8							
Union Carbide	Cb22					3			3 Al		
Union Carbide	Cb24			7		3			3 Al		
Union Carbide	Cb56				1	3			3 Al		
Union Carbide	Cb65			7	0.8			0.08			Readily formable at R.T. Resistant to oxidation
Union Carbide	Cb67			7	1	3			3 Al		
Haynes Stellite	Cb751				1						
Du Pont	D11				1						
Du Pont	D14				5						
Du Pont	D36		10	5							Readily formable at R.T. Can be welded
Fansteel	FS80				0.8			0.1			
Westinghouse	NC9		5	5							
Stauffer	SCb990				1						

(a) This means that the alloy is classed as one of the best niobium alloys for resistance to oxidation, but does not actually imply that its resistance is good.

(b) \* means that the element in question has been deliberately added.

(c) added before melting.

Producteur	Désignation	Composition (%)								Autres	Remarques générales
		W	Mo	Ti	Zr	V	Ta	C			
Alliages à Caractéristiques Moyennes											
Du Pont	D31		10	10				0,1			Résistance à l'oxydation <sup>(a)</sup>
Du Pont	D32										
Du Pont	D33					4					
Du Pont	D43	10			1			0,1			Bonne fabricabilité
General Electric	F50	15	5	5	1			0,06	0 <sub>2</sub> = 0,04		Résistance à l'oxydation <sup>(a)</sup>
Fansteel	FS82				1		33				Bonne fabricabilité
											Résistance à l'oxydation <sup>(a)</sup>
											Assez bon soudage
Fansteel	FS82 B				1		33	0,1			
Fansteel	FS 83	5			1		33	*			
Westinghouse	NC31		5							5 Hf	
Westinghouse	NC32			1	1					5 Hf	
Stauffer	T1520	15					20				
Stauffer	T2020	20					20				
Westinghouse	VAM 19		2							5 Hf	
Du Pont	X110	10			1			0,1			Voir D43.
Alliages à Caractéristiques Moderées											
Wah Chang	C103			1	0,5					10 Hf	Bonne fabricabilité
											Assez bonne soudabilité
Union Carbide	Cb6	10		8							Bonne fabricabilité à froid
Union Carbide	Cb22					3				3 Al	
Union Carbide	Cb24			7		3				3 Al	
Union Carbide	Cb56				1	3				3 Al	
Union Carbide	Cb65			7	0,8			0,08			Bonne fabricabilité à froid. Résistant à l'oxydation
Union Carbide	Cb67			7	1	3				3 Al	
Haynes Stellite	Cb751			1							
Du Pont	D11			1							
Du Pont	D14			5							
Du Pont	D36		10	5							Bonne fabricabilité à froid. Soudable
Fansteel	FS80				0,8			0,1			
Westinghouse	NC9		5	5							
Stauffer	SCb990			1							

(a) Cette remarque signifie que l'alliage se classe parmi les meilleurs alliages de niobium pour la résistance à l'oxydation, sans que l'on puisse cependant considérer que cette résistance à l'oxydation soit bonne.

(b) \* signifie que l'élément considéré est volontairement présent.

(c) Addition avant fusion.

## 6. PHYSICAL PROPERTIES OF SOME ALLOYS

Alloy	Density (lb/in <sup>3</sup> )	Melting point (°F)	Thermal conductivity at R.T. (Btu ft/h ft <sup>2</sup> °F)	Coeff. of Thermal expansion at R.T. (micro- inch/in °F)	Specific heat at R.T. (Btu/lb °F)	Electri- cal resis- tivity at R.T. (microhm- cm)	Total emiss- ivity	Absorption cross- section (barns/ atom)
AS30	0.35							
AS55	0.32							
B33	0.306	4310	32.5	4.2	0.065	21.8 <sup>(a)</sup>		1.5
B66	0.305	4300		4.1		22.0 <sup>(b)</sup>		
B77	0.319							
C103	0.32							
C129	0.34							
Cb22	0.28							
Cb751	0.31	4360						
Cb752	0.33	4400	24.2	3.8	0.060			
D14	0.31	3950		4.0				
D31	0.292	4130	24.2	4.1	0.074		0.8 <sup>(c)</sup>	2.2
D36	0.286	3500	21.8	4.0				
D41	0.32							
D43	0.33	4700						
F48	0.34	4500	24.2	3.8				
F50	0.33	4400	21.8	5.0				
FS80	0.31	4350	32.5		0.065			
FS82	0.37	4540		4.3				
FS85	0.39	4700	21.8	4.1				
ScB291	0.35	4720						
Su16	0.34			4.4				

(a) 6.64 at -320°F.

(b) 10.9 at -320°F, 24.9 at +210°F.

(c) at 2200°F.

## Electrical superconductivity

	Critical temperature (°K)	Critical field (kgauss)
Niobium	8.5	2.5
Alloys {		
Nb 25% Zr coldworked	10.8	70
Nb 35% Zr coldworked	11.5	80
Nb 50% Zr coldworked	9.3	90
Compounds {		
Nb <sub>3</sub> Sn	18	190
Nb <sub>3</sub> Al	17	
NbN	14.7	
NbC	10.3	



## 6. PROPRIETES PHYSIQUES DE QUELQUES ALLIAGES

Alliage	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Temp. de fusion (°C)	Conduct. thermique à 20°C (cal/cm s °C)	Coeffi- cient de dilatat. à 20°C (x 10 <sup>6</sup> )	Chaleur spécifique à 20°C (cal/g °C)	Résistiv. électrique (microhm-cm) à 20°C	Emissi- vité totale	Section de capture (barns/ atome)
AS30	9,70							
AS55	8,85							
B33	8,45	2.370	0,13	7,55	0,065	21,8 <sup>(a)</sup>		1,5
B66	8,40	2.365		7,40		22,0 <sup>(b)</sup>		
B77	8,80							
C103	8,85							
C129	9,40							
Cb22	7,75							
Cb751	8,6	2.400						
Cb752	9,0	2.420	0,10	6,85	0,060			
D14	8,8	2.175		7,20				
D31	8,08	2.270	0,10	7,40	0,074		0,8 <sup>(c)</sup>	2,2
D36	7,9	1.925	0,09	7,20				
D41	8,85							
D43	9,15	2.590						
F48	9,4	2.475	0,10	6,85				
F50	9,12	2.420	0,09	9,0				
FS80	8,6	2.395	0,13		0,065			
FS82	10,26	2.500		7,75				
FS85	10,8	2.580	0,09	7,40				
SCb291	9,70	2.590						
Su16	9,3			7,84				

(a) 6,64 à -195°C.

(b) 10,9 à -195°C; 24,2 à 100°C.

(c) à 1.200°C.

## Supraconductivité électrique

	Température critique (°K)	Champ critique (kgauss)
Niobium	8,5	2,5
Alliages { Nb + 25% Zr écroui	10,8	70
{ Nb + 35% Zr écroui	11,5	80
{ Nb + 50% Zr écroui	9,3	90
Composés { Nb <sub>3</sub> Sn	18	190
{ Nb <sub>3</sub> Al	17	
{ NbN	14,7	
{ NbC	10,3	

## 7. MECHANICAL PROPERTIES OF SOME ALLOYS

## 7.1 Tensile Properties at High Temperatures (Mean values)

Alloy	State <sup>(a)</sup>	70°F			2000°F			2200°F			2400°F			2500°F		
		YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)
AS30	D	140	170	20	81	86	12	67	72	17		60			56	
B77	D	107	132	18					40		26	30	34			
C120	D	103	115	4										20	28	50
C132	BF	124	137	20	61	63	23	56	57	28				(b) 29	40	50
	BFR				33	41	30	28	35	48				(b) 21	23	63
C129	D	100	111	16	40	50	30							20	23	65
	LE	123	132	5												
	LR	72	86	25	30	41	42							21	24	45
Cb7	BF	140	148	4	66	72	16	41	49	18				24	28	53
Cb752	D	69	84	15	31	41	25	26	36	33	17	27	32			
	BF	74	90	25	47	51	18	24	41	23	18	26	42			
	LR	60	80	27	31	43	28	21	33	30	17	24	45			
	TR	60	77	31		60			56							
Cb84	D	122	132	7	57	60	12	30	34	34						
Cb85					60	70	15	41	46	37						
CT2WZ	D	100	110	15	64	68	14	30	36	30	17	18	56			
D41	BF	128	130	6	53	57	26	47	50	20	28	34	33		26	35
	FR	100	107	10	46	50	15									
D42	D					86			56							
F48	LR	110	122	16	58	66	16							26	28	47
	BF	110	122	10	58	66	19	37	40	40	23	36	29	17	31	36
	L	100	110	10				40	43	25						
FS85	D	96	106		41	46			31			23			17	
	LR	69	83	20	30	37	25							17	21	55
NC181					51	54	5									
SCb291	LR	64	72	20	24	33	24	20	30	24	16	21	25	13	18	35
	BF							33	40							
AS55	D	66	84	22	37	40	15	27	30	24		20		13	15	44
	LR	56	69	28	18	37	24	15	25	50						
B33	LE	114	130	6	32	40	12	28	32	20	23	24	30	11	13	95
	D	66	81	26												
	LR	54	78	32	30	33	34				13	14	55			

(Continued)

(a) D = stress-relieved  
 LR = recrystallized sheet  
 LE = coldworked sheet  
 L = plate  
 TR = recrystallized thin sheet (0.012 in thick)

BR = forged bar  
 FR = extruded - recrystallized

(b) at 2600°F.

## 7. CARACTERISTIQUES MECANQUES DES PRINCIPAUX ALLIAGES

## 7.1 Caractéristiques Mécaniques en Traction à Chaud (Valeurs moyennes)

Alliage	Etat <sup>(a)</sup>	20°C			1.090°C			1.200°C			1.320°C			1.370°C		
		LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (%)	A (%)	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (%)	A (%)	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (%)	A (%)	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (%)	A (%)	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (%)	A (%)
AS30	D	100	120	20	57	60	12	47	50	17		42			39	
B77	D	75	92	18					28		18	21	34			
C120	D	72	81	4										14	20	50
C132	BF	87	96	20	43	44	23	39	40	28				(b) 27	28	50
	BFR				23	29	30	20	25	48				(b) 15	16	63
C129	D	70	78	16	28	35	30							14	16	65
	LE	86	92	5												
	LR	50	60	25	21	29	42							15	17	45
Cb7	BF	98	104	4	46	50	16	29	34	18				17	20	53
Cb752	D	48	59	15	22	29	25	18	25	33	13	19	32			
	BF	52	63	25	33	36	18	17	29	23	14	18	42			
	LR	42	56	27	22	20	28	15	23	30	13	17	45			
	TR	42	54	31		42			39							
Cb84	D	85	94	7	40	42	12	21	24	34						
Cb85					42	29	15	29	32	37						
CT2WZ	D	70	77	15	45	48	14	21	25	30	12	14	56			
D41	BF	89	91	6	37	40	26	33	35	20	20	24	33		18	35
	FR	70	75	10	32	35	15									
D42	D				60				39							
F48	LR	77	85	16	41	46	16							18	20	47
	BF	77	85	10	41	46	19	26	28	40	16	25	29	12	22	36
	L	70	77	10				28	30	25						
FS85	D	67	74		29	32			22			16			12	
	LR	48	58	20	21	26	25							12	15	55
NC181					36	38	5									
SCb291	LR	45	50	20	17	23	24	14	21	24	11	15	25	9	14	25
	BF							23	28							
AS55	D	46	59	22	26	28	15	19	21	24		14		9	11	44
	LR	39	48	28	13	26	24	11	18	50						
B33	LE	80	91	6	22	28	12	20	22	20	16	17	30	8	9	95
	D	46	57	26												
	LR	38	55	32	21	23	34				9	10	55			

(Voir page suivante)

- (a) D = état restauré  
 LR = tôle recristallisée  
 LE = tôle écroule  
 L = plateau laminé  
 TR = tôle mince (e = 0,3 mm) recristallisée

- BF = barre forgée  
 FR = filé - recristallisé

(b) à 1.430°C.

Alloy	State <sup>(a)</sup>	70°F			2000°F			2200°F			2400°F			2500°F		
		YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)
B66	D	95	114	20	58	64	28	35	40	38	25	28	52	20	22	
	LR	80	102	26	41	51	38	33	38	57	20	25	71	17	22	
	BF	88	112	30	46	54	38	37	41	38	24	27	57			
	TR	76	95	32	38	50	35				23	29	70			
Cb16	D				66	74	15	27	34	40						
Cb20	D	128	132	3	69	74	20	25	22	17						
D14	D	62	80	15	28	38	40		25		15	21	90	11	15	100
	LR	53	62	25												
D31	BF	85	100	35	25	30	36							10	13	85
	D	120	128	7	33	35	12	25	27	14		20	8		11*	13
	FR	85	100	22	25	28	25									
D43	D	78	96	16	40	47	16	25	35	17	21	25	28	13	14**	31
	TR	56	76													
F50	BF	80	124	25	33	50	28	28	35	35	18	21	48			
FS82	LE	91	100	3												
	D	80	88	15	44	51	26	25	40		15	24		11	14	75
	LR	37	56	24		30						13	19			
FS82B	D	80	90	15	40	46	8	23	33	18				11	13	53
FS83	D		110	15		46		34	38	16				18	25	18
FS85	D	96	108	14	41	46	13	30	33	25	20	24	43	15	18**	70
	LR	69	80	30	30	35	28	24	28	32				15	18	57
T1520	D		103	26		35	33					21	30		10*	48
T2020	D		122	26		50	27					33	34		15*	48
C103	D	88	94	9				18	25	63		18		10	12	92
	LR	50	57	26				18	27	45				10	12	>70
Cb6	D				21	33	44					17	52			
Cb22	LE	126	133	7	32	34	88				11	13	92			
Cb24	D	146	154	5	25	27	78				9	10				
Cb56	D				32	27	52									
Cb65	D	85	95	20				15	23	25		15	42			
	LR	56	66	35				14	17	50						
Cb67					25	30	52				5	7	88			
Cb751	D	40	50	12							11	15	29			
D11	LR	34	50	25				20	23	32				7	9	62
D36	FR	72	80	21												
	LR	60	70	20				20	23	56	14	20	80	8	10	90
FS80	BF	50	60	17												
	LR		47	36				21	23	14		18	17	7	9	60

(a) D = stress-relieved  
 LR = recrystallized sheet  
 LE = coldworked sheet  
 L = plate  
 TR = recrystallized thin sheet (0.012 in thick)

BF = forged bar  
 FR = extruded - recrystallized

\* tested at 2800°F  
 \*\* tested at 2600°F.

Alliage	Etat <sup>(a)</sup>	20°C			1,090°C			1,200°C			1,320°C			1,370°C		
		LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (%)	A (%)	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (%)	A (%)	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (%)	A (%)	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (%)	A (%)	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (%)	A (%)
B63	D	67	80	20	41	45	28	25	28	38	18	20	52	14	15	
	LR	56	71	26	29	36	38	23	27	57	14	18	71	12	15	
	BF	62	78	30	32	38	38	26	29	38	17	19	57			
	TR	53	67	32	27	35	35				16	20	70			
Cb16	D				46	52	15	19	24	40						
Cb20	D	90	92	3	48	52	20	18	22	17						
D14	D	43	56	15	20	27	40		18		11	15	90	8	11	100
	LR	37	43	25												
D31	BF	60	70	35	18	21	36							7	9	85
	D	84	90	7	23	25	12	18	19	14		14	8	8	**	13
	FR	60	70	22	18	20	25									
D43	D	55	68	16	28	33	16	18	25	17	15	18	28	9	10	**
	TR	39	53													31
F50	BF	56	86	25	23	35	28	20	25	35	13	15	48			
FS82	LE	64	70	3												
	D	56	62	15	31	36	26	18	28		11	17		8	10	75
	LR	26	39	24		21						9	19			
FS82B	D	56	63	15	28	32	8	16	23	18				8	9	53
FS83	D		77	15		32		24	27	16				13	18	18
FS85	D	68	76	14	29	32	13	21	23	25	14	17	43	11	13	**
	LR	48	56	30	21	25	28	17	20	32				11	13	*
T1520	D		72	26		25	33					15	30		7	*
T2020	D		85	26		35	27					23	34		11	*
C103	D	62	66	9				13	18	63		13		7	8	92
	LR	35	40	26				13	19	45				7	8	>70
Cb6	D				15	23	44					12	52			
Cb22	LE	88	93	7	22	24	88				8	9	92			
Cb24	D	103	108	5	18	19	78				6	7				
Cb56	D				22	26	52									
Cb65	D	60	67	20				11	16	25		11	42			
	LR	39	46	35				10	12	50						
Cb67					18	21	52				4	5	88			
Cb751	D	28	35	12							8	11	29			
D11	LR	24	35	25				14	16	32				5	6	62
D36	FR	50	56	21												
	LR	42	49	20				14	16	56	10	14	30	6	7	90
FS80	BF	35	42	17												
	LR		33	36				15	16	14		13	17	5	6	60

(a) D = état restauré  
 LR = tôle recristallisée  
 LE = tôle écrouie  
 L = plateau laminée  
 TR = tôle mince (e = 0,3 mm) recristallisé

BF = barre forgée  
 FR = filé - recristallisé

\* essai à 1,540°C  
 \*\* essai à 1,430°C.

## 7.2 Materials Advisory Board Targets

The targets set by the Materials Advisory Board are:

In optimum conditions	Moderate strength alloy	High strength alloy
Elongation at room temperature (%)	15	10
Tensile properties (kpsi)	2000°F, YS 40, UTS 50 2400°F, YS 15, UTS 20	2200°F, YS 40, UTS 50 2600°F, YS 15, UTS 25
UTS notch ratio at room temperature	1	1
Recrystallization temperature	2400°F	2800°F
Ductile-to-brittle transition temperature (in bending)	-90°F	-40°F
Bend test at room temperature		
base metal	1 T	4 T
welded metal	2 T	6 T
In recrystallized condition		
Elongation at room temperature (%)	15	10

## 7.3 Creep Properties

### 7.3.1 Stress-Rupture

Mean values (kpsi) generally on stress-relieved material

	2000°F			2200°F			2400°F			Other temperatures °F		
	1h	10h	100h	1h	10h	100h	1h	10h	100h	°F	1h	10h
AS10	64	50	37	46	32	23						
AS30		53	47		41	30		30	21			
AS55		30	18		15							
BL3	21	15										
B66 <sup>(r)</sup>	37	25		25	17	11	14	7		2600	11	6
377				28	21	21						
C129	28	25					17	10				
C132 <sup>(k)</sup>						20 <sup>(l)</sup>				2600		9
C132M <sup>(k)</sup>						25						
Cb7					18	14						
Cb26				20	15							
Cb752	27	21	18	20	17	14	15	11	9			
D14			11			6						
D31	34	15	11		9					2300	9	5
										2600	6	
D41	35	25	18		11					2300	11	
D43	32	25	18 <sup>(d)</sup>	20	14	10 <sup>(e)</sup>	11	9	8	2600	9	6

for references (a) - (r) see page 38.

(Continued)

## 7.2 Specifications du Materials Advisory Board

Les buts à atteindre fixés par le Materials Advisory Board sont:

Dans les conditions optima A (%) à 20° Caractéristiques en traction (kg/mm <sup>2</sup> ) (R lisse)/(R entaillé) à 20°C Température de recristallisation Température de transition ductile-fragile en pliage Pliage à 20° { métal de base soudé	Alliages à résistance modérée	Alliages à haute résistance
	15 à 1.090°C .. LE 28 R 35 à 1.320°C .. LE 11 R 14 1 1.320°C -70°C 1 T 2 T	10 à 1.200°C .. LE 28 R 35 à 1.430°C .. LE 11 R 18 1 1.540°C -40°C 4 T 6 T
Etat recristallisé, A (%) à 20°C	15	10

## 7.3 Caractéristiques de Fluage

### 7.3.1 Rupture Différée

Valeurs moyennes (kg/mm<sup>2</sup>) en général sur matériau restauré

	1.090°C			1.200°C			1.320°C			Autres températures (°C)		
	1h	10h	100h	1h	10h	100h	1h	10h	100h	(°C)	1h	10h
AS10	45	35	26	32	22	16						
AS30		37	33		29	21		21	15			
AS55		21	13		11							
B33 <sup>(r)</sup>	15	11										
B66	26	18		18	12	8	10	5		1.430	8	4
B77				20	15	11						
C129	20	18					12	7				
C132 <sup>(k)</sup>						14 <sup>(l)</sup>				1.430		6
C132M <sup>(k)</sup>						17,5						
Cb7					13	10						
Cb26				14	11							
Cb752	19	15	13	14	12	10	11	8	6			
D14			8			4						
D31	17	11	8		6					{ 1.260	6,3	3
										{ 1.430	4	
D41	25	18	13		8					1.260	8	
D43	22	18	13 <sup>(d)</sup>	14	10	7 <sup>(e)</sup>	8	6	5,5	1.430	6	4

(Voir page suivante)

voir références (a) - (r) (page 39).

	2000°F			2200°F			2400°F			Other temperatures		
	1h	10h	100h	1h	10h	100h	1h	10h	100h	°F	1h	10h
F44	48	37	30									
F48	50	41	35 <sup>(a)</sup>	35	24	20 <sup>(g)</sup>	20 <sup>(h)</sup>	15 <sup>(h)</sup>	11 <sup>(h)</sup>			
F50	38	27	20	24	15	11						
FS82	25	23	17	15	11	9	7 <sup>(h)</sup>	6 <sup>(h)</sup>	3.5 <sup>(h)</sup>			
FS85 <sup>(b)</sup>	31	26	18		20	13	17	11		2600	13	9
SCh291										2700	9	
	1800°F			2000°F								
	1h	10h	100h	1h	10h	100h						
Cb56		18	13									
Cb65		15			10	7						
Cb67		15										
FS80 <sup>(b)</sup>		28	20 <sup>(c)</sup>		20	18						
FS80 <sup>(r)</sup>						10						

(a) 30 kpsi for 1000h

(b) coldworked

(c) 14 kpsi for 1000h

(d) 14 kpsi for 1000h

(e) 7 kpsi for 1000h

(g) 11 kpsi for 1000h

(h) tested at 2500°F

(k) as swaged

(l) 15.5 kpsi for 1000h

(r) recrystallized

### 7.3.2 Creep Stress

Large numbers of results are already available but they vary greatly owing to the different qualities of materials tested and the variety of experimental conditions.

The following tables give an overall picture of the situation\* for stress-relieved materials for long and short duration tests:

*Creep (long duration tests). Stresses in kpsi.*

Total creep	Alloy	Temperature (°F)				
		1800	2000	2200	2400	2500
1 to 5% in 100h	F48		20			
	AS55	18				
	FS80	13		3		
	FS82		10			

(Continued)

\* Source: Battelle Memorial Institute



	1.090°C			1.200°C			1.320°C			Autres températures (°C)		
	1h	10h	100h	1h	10h	100h	1h	10h	100h		1h	10h
F44	34	26	21									
F48	35	29	25 <sup>(a)</sup>	25	17	14 <sup>(g)</sup>	14 <sup>(h)</sup>	11 <sup>(h)</sup>	8 <sup>(h)</sup>			
F50	27	19	14	17	11	8						
FS82	18	16	12	11	8	6	5 <sup>(h)</sup>	4 <sup>(h)</sup>	2, 5 <sup>(h)</sup>			
FS85 <sup>(b)</sup>	22	18	13		14	9	12	8		1.430	9	6
SCb291										1.480	6	
	1.090°C			1.090°C								
	1h	10h	100h	1h	10h	100h						
Cb56		13	9									
Cb65		11			7	5						
Cb67		11										
FS80 <sup>(b)</sup>		20	14 <sup>(c)</sup>		14	13						
FS80 <sup>(r)</sup>						7						

(a) 21 kg/mm<sup>2</sup> pour 1.000h

(b) écroui

(c) 10 kg/mm<sup>2</sup> pour 1.000h(d) 10 kg/mm<sup>2</sup> pour 1.000h(e) 5 kg/mm<sup>2</sup> pour 1.000h(g) 8 kg/mm<sup>2</sup> pour 1.000h

(h) essais à 1.370°C

(k) brut de rétreint

(l) 10,9 kg/mm<sup>2</sup> pour 1.000h

(r) recristallisé

### 7.3.2 Fluage

Les résultats disponibles sont déjà très nombreux, mais présentent une grande dispersion, due aux différentes qualités des matériaux de départ, aux conditions expérimentales diverses.

Les tableaux ci-après résument globalement la situation\* sur matériau restauré d'après des essais de longue ou courte durée.

*Fluage de longue durée. Contraintes en kg/mm<sup>2</sup>.*

Fluage total	Alliage	Température (°C)				
		980	1.090	1.200	1.320	1.370
1 à 5% en 100h	F48		14			
	AS55	13				
	FS80	9		2		
	FS82		7			

(Voir page suivante)

\* D'après Battelle Memorial Institute

Total Creep	Alloy	Temperature (°F)				
		1800	2000	2200	2400	2500
1 to 5% in 10h	F48		35	18		9
	FS85		20			
	Cb752		18	14	9	
	FS82		15		4	
	AS55	21		9		
	FS80	15	10	4		
	D31	15	9			
	D36	10				
1 to 5% in 1h	F48		46	32		15
	B66		34	20	12	
	C129		25			
	Cb752		21	17	11	
	FS82		20		6	
	AS55	25		11		
	B33		17	11	5	2
	D31	20	11			
	FS80	17		6		

Creep (short duration tests). Stresses in kpsi.

Total Creep	Alloys	Temperature (°C)								
		2000	2200	2400	2500	2600	2700	3000	3100	3400
< 1% in 1h	B66	28								
	Cb752	20			7			2		
	SCh291								1.3	0.6
	C129				7		5	2		
	B33	15							0.6	0.3
	D36				2		1			
1 to 5% in 1h	F48	46	32		15					
	B66	34	20	12		4		1		
	C129	25					7	3		
	Cb752	21	17	11				3		
	D36						2			
	FS82	20		6						
	B33	17	11	5		2				
	D31	11								
> 5% in 1h	B66	35	27	18		7		3		
	C129	30			11			5		
	Cb752	25			10					
	B33	18	14	9		5				

Fluage total	Alliage	Température (°C)				
		980	1,090	1,200	1,320	1,370
1 à 5% en 10h	F48		25	13		6
	FS85		14			
	Cb752		13	10	6	
	FS82		11		3	
	AS55	15		6		
	FS80	11	7	3		
	D31	11	6			
	D36	7				
1 à 5% en 1h	F48		32	22		11
	B66		24	14	8,5	
	C129		18			
	Cb752		15	12	8	
	FS82		14		4	
	AS55	18		8		
	B33		12	8	3,5	1,4
	D31	14	8			
	FS80	12		4		

Fluage de courte durée. Contraintes en kg/mm<sup>2</sup>.

Fluage total	Alliage	Température (°C)								
		1,090	1,200	1,320	1,370	1,430	1,480	1,650	1,710	1,870
< 1% en 1h	B66	20								
	Cb752	14			5			1,4		
	SCb291								0,9	0,4
	C129				5		3,5	1,4		
	B33	11							0,4	0,2
	D36				1		0,6			
1 à 5% en 1h	F48	32	22		11					
	B66	24	14	8,5		2,6		0,6		
	C129	18					5	2,1		
	Cb752	15	12	8				2,1		
	D36						1			
	FS82	14		4						
	B33	12	8	3,5		1,4				
	D31	8								
> 5% en 1h	B66	25	19	13		5		2		
	C129	21			8			3,5		
	Cb752	18			7					
	B33	13	10	6		3,5				

The following considerations emerge from these two tables:

*Alloys with low creep resistance (but better than pure Nb metal):*

Cb751 - D11: interesting up to 1800°F; devoid of all interest at 1925°F and over.

B33

D31 : same comment as for Nb-1Zr alloys - (Cb751).

D36 : the least interesting of the alloys from the point of view of creep resistance.

FS82 : slightly better than Nb-1Zr alloys.

*Alloys with moderate creep resistance:*

AS55 : creep resistance very interesting up to 1800°F.

B66

*Alloys with high creep resistance:*

C129

Cb752 : retains good creep resistance up to 2400°F.

FS85 : equivalent to Cb752 up to 2000°F.

SCb291

*Alloy with very high creep resistance:*

F48.

#### 7.4 Young's Modulus (millions of psi)

(Measured in static tensile test)

Alloy	Temperature (°F)							
	70	1800	2000	2200	2400	2600	2800	3000
B33	16		15					
B66	15		12			7.8		4.8
C103	12.6				6.5			
C129	16		13			11.2		8
Cb751	15							
Cb752	15.7							
D14	13.8		11.5					
D31	16.6	9.3	8.8		7	6		
D36	16.6							
F48	25	19	17	15	14			
F50	24	17	15	13	10			
FS80	15.5				2.8	2		0.8
FS82	17.2	11.4	10		7.2	5		
FS85	20	19	18	16	15			12

Il ressort de ces deux tableaux les considérations suivantes:

*Alliages à résistance au fluage faible (mais supérieure à celle du Nb non allié):*

Cb751 - D11: intéressants jusqu'à 980°C; perdent tout intérêt à 1.050°C et en dessus.

B33

D31 : même remarque que pour les Nb-1Zr -(Cb751).

D36 : le moins intéressant des alliages du point de vue résistance au fluage.

FS82 : légèrement meilleur que les Nb-1Zr.

*Alliages à résistance au fluage modérée:*

AS55 : résistance au fluage très intéressante jusqu'à 980°C.

B66

*Alliages à résistance au fluage élevée:*

C129

Cb752 : conserve une bonne résistance au fluage jusqu'à 1.320°C.

FS85 : équivalent au Cb752 jusqu'à 1.100°C.

SCb291

*Alliage à résistance au fluage très élevée:*

F48.

#### 7.4 Module d'Elasticité (kg/mm<sup>2</sup>)

(Mesures statiques en traction)

Alliage	Température (°C)							
	20	980	1.090	1.200	1.320	1.430	1.540	1.650
B33	11.100		10.500					
B66	10.500		8.400			5.500		3.400
C103	8.800				4.500			
C129	11.200		9.300			7.800		5.700
Cb751	10.500							
Cb752	11.000							
D14	9.600		8.100					
D31	11.600	6.500	6.200		4.900	4.200		
D36	11.600							
F48	17.500	13.500	11.500	10.600	9.700			
F50	16.800	11.900	10.500	9.000	7.000			
FS80	11.000				2.000	1.400		560
FS82	12.000	8.000	7.000		5.000	3.500		
FS85	14.000	13.300	12.600	11.200	10.500			8.400

### 7.5 Stress Relief and Recrystallization

Thermal treatment conditions for stress relief depend very much on how the material has been processed. The following table shows the customary practice for various alloys.

Recrystallization temperature also depends on the processing history of the metal as well as its impurity content, etc. The values given below are for metals of ordinary marketable standards of purity.

Alloy	Recrystallization temperature (1h) (°F)		Stress relief treatment temperature (°F)
AS30		—	1h/2000 (extruded bar)
AS55	E	2500	1h/1800 (extruded bar)
B33	E 90%	2000	1h/1850 (sheet)
B66	E 85%	2450	1h/2000-1800
B77		2700	
C103	E	2250	1h/1600
C120		2700	
C129	E	2250	1h/1800 (sheet)
C132		2950	
Cb16		2550	
Cb65	E	2200	
Cb752	F	2500	1h/1800 - 1h/2200
	E	2300	
D14	E	2100	1h/1950 (sheet)
D31	F	2400	1h/1750 (sheet)
	E	2100	
D36	E	2100	
D41	F	2550	
D43	E	2400	1h/2000 (sheet)
F48	F	3350	1h/2200 (sheet and bar)
F50	F	3100	1h/2000 (bar)
FS80	E	2200	1h/1350 (sheet - forgings)
			1h/1800 (tube)
FS82	E	2200	1h/1900 (sheet)
FS82B		2200	
FS85	E 95%	2300	1h/1850 (sheet)
SCh291	E	2300	1h/1800 (sheet)
E = coldworked alloy, F = extruded bar.			

### 7.6 Ductile-to-Brittle Transition Temperature

For most alloys, the ductile-to-brittle transition temperature is distinctly higher than for pure niobium metals but is still below room temperature. As in the case of pure niobium metal, it is also greatly dependent on factors such as: previous heat treatment; content of interstitials (hydrogen in particular); grain size; method of deformation (bending, tensile or impact testing and whether with notched or unnotched specimen); rate of deformation (slow or rapid).

### 7.5 Restauration et Recristallisation

Les conditions de traitement thermique de détente-restauration dépendent fortement de la façon dont a été transformé le matériau. Le tableau ci-après donne les pratiques les plus courantes pour les principaux alliages.

La température de recristallisation dépend également de l'historique de la transformation du métal, de sa teneur en impuretés, etc. Les valeurs indiquées ci-dessous concerne le matériau de pureté commerciale courante.

Alliage	Température recristallisation (1h) (°C)		Traitement de détente-restauration (°C)
AS30		-	1h/1.090° (filé)
AS55	E	1.380	1h/980° (filé)
B33	E 90%	1.090	1h/1.010° (tôle)
B66	E 85%	1.350	1h/1.090°-980°
B77		1.480	
C103	E	1.220	1h/870°
C120		1.480	
C129	E	1.220	1h/980° (tôle)
C132		1.620	
Cb16		1.400	
Cb65	E	1.200	
Cb752	F	1.370	1h/980° - 1h/1.200°
	E	1.260	
D14	E	1.150	1h/1.070° (tôle)
D31	F	1.320	1h/950° (tôle)
	E	1.150	
D36	E	1.150	
D41	F	1.400	
D43	E	1.320	1h/1.090° (tôle)
F48	F	1.860	1h/1.200° (tôle et barre)
F50	F	1.700	1h/1.090° (barre)
FS80	E	1.200	1h/900° (tôle - forgé)
			1h/980° (tube)
FS82	E	1.200	1h/1.040° (tôle)
FS82B		1.200	
FS85	E 95%	1.270	1h/1.010° (tôle)
SCb291	E	1.200	1h/980° (tôle)

E = alliage écroui à froid, F = produit filé.

### 7.6 Température de Transition Ductile-Fragile

Pour la plupart des alliages, la température de transition ductile-fragile est nettement supérieure à celle du niobium non allié, mais reste cependant inférieure à la température ambiante. En outre, cette température dépend fortement, comme dans le cas du niobium non allié, de facteurs tels que: état de traitement thermique, teneurs en impuretés interstitielles (particulièrement hydrogène), grosseur du grain, mode de déformation (pliage - traction - impact - éprouvette lisse ou entaillée), vitesse de déformation (lente ou rapide).

The following table gives a few representative values of transition temperature (in °F):

Alloy	State	Type of test				
		Bending	Impact		Tensile	
			unnotched	notched	unnotched	notched
AS30	Stress-relieved	32				
AS55	Stress-relieved	<70				
B33	Stress-relieved 1h/1825				<-320	
	Annealed 1h/2000	<-320			<-320 (a)	
B66	Stress-relieved 1h/2000	<-320			<-320 (b)	
	Annealed 1h/2500				-320 (c)	
C103	As rolled	<-100	<-100	<-100		
	Stress-relieved 1h/1600	<-320				
C129	Stress-relieved 1h/1800	<-320				
	Annealed 1h/2400	-280				
	Annealed 1h/2800	-200				
Cb751	As rolled	-110	-100	-100		
	Stress-relieved 1h/1650	-90	<-100	-100		
	Annealed 1h/2200	-75	<-100	<-100		
Cb752	Annealed 1h/2200	<-320				
	Annealed 1h/2800	-150				
D14	Annealed	<70				
	Stress-relieved	<70				
D31	Stress-relieved	<70			-240	
	Annealed (d)	<70			+120	
	Annealed (e)				+410	
D36	Stress-relieved	<70				
D41	Drawn. Stress-relieved	+70			+70	
D43	Stress-relieved	<-100				
F48	Stress-relieved 1h/2200	-40		+210	-40	+70
	Annealed 1h/2900			+400	+130	+250
F50	Stress-relieved	-40				
FS20	Annealed	<70				
FS82	Stress-relieved 1h/1900	-70			-70	
FS85	Coldworked					
	Stress-relieved	<-320				
	Annealed					
SCb291	Annealed 1h/2200			-20		

(a) Elongation : 33% at - 320°F

(b) Elongation : 13% at - 320°F

(c) Elongation : 7% at - 320°F

(d) 400 ppm interstitials

(e) 1200 ppm interstitials



Le tableau ci-après donne quelques valeurs indicatives de la température de transition (en °C):

Alliage	Etat	Type d'essai				
		Pliage	Résilience		Traction	
			non entaillé	avec entaille	non entaillé	avec entaille
AS30	Restauré	0				
AS55	Restauré	<20°				
B33	Restauré 1h/1.000°				<-195°	
	Recuit 1h/1.090°	<-195°			<-195°(a)	
B66	Restauré 1h/1.090°	<-195°			<-195°(b)	
	Recuit 1h/1.370°				-195°(c)	
C103	Brut de laminage	<-75°	<-75°	<-75°		
	Restauré 1h/870°	<-195°				
C129	Restauré 1h/980°	<-195°				
	Recuit 1h/1.320°	-170°				
	Recuit 1h/1.540°	-125°				
Cb751	Brut de laminage	-80°	-75°	-75°		
	Restauré 1h/900°	-70°	<-75°	-75°		
	Recuit 1h/1.200°	-60°	<-75°	<-75°		
Cb752	Recuit 1h/1.200°	<-195°				
	Recuit 1h/1.540°	-100°				
D14	Recuit	≤20°				
	Restauré	≤20°				
D31	Restauré	<20°			-150°	
	Recuit <sup>(d)</sup>	<20°			+50°	
	Recuit <sup>(e)</sup>				+210°	
D36	Restauré	<20°				
D41	Filé - Restauré	+20°			+20°	
D43	Restauré	<-75°				
F48	Restauré 1h/1.200°	-40°		+100°	-40°	+20°
	Recuit 1h/1.600°			+200°	+60°	+120°
F50	Restauré	-40°				
FS80	Recuit	<20°				
FS82	Restauré 1h/1.030°	-55°			-55°	
FS85	Ecroui à froid					
	Restauré	<-195°				
	Recuit					
SCb291	Recuit 1h/1.200°			-30°		

(a) A (%) de rupture : 33% à - 195°

(b) A (%) de rupture : 13% à - 195°

(c) A (%) de rupture : 7% à - 195°

(d) 400 ppm d'interstitiels

(e) 1.200 ppm d'interstitiels

## 8. CORROSION OF ALLOYS BY GASES, CHEMICALS AND LIQUID METALS

### 8.1 Resistance to Oxidation. General

Very intensive research has been conducted with the object of defining the action of additives on the resistance of niobium to oxidation at high temperatures and to try to improve it.

It is known that the oxidation of niobium is progressive because the layer of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  cracks and splits above a certain thickness. The additives must therefore:

reduce the number of faults in the oxidised layer and accommodate it to the base metal;

improve the mechanical properties of the layer of oxide and densify it:

stabilise the oxide phases as lower oxides  $\text{NbO}$  or  $\text{NbO}_2$ .

The action of added elements on resistance to oxidation in air may be summed up as follows:

Element	Content		Gain in weight ( $\text{mg}/\text{cm}^2 \text{ h}$ )		
	(at/%)	(%)	Temperature		
			1100°F	1470°F	1830°F
Nb pure metal	—		5	35	25
Ti	10	5,2	0	12	10
	25	13	—	2	2
Cr	10	5,6	2	10 <sup>m</sup>	14 <sup>m</sup>
	15	8,4	1	2	8 <sup>m</sup>
V	10	5,5	0 <sup>m</sup>	1 <sup>m</sup>	3 <sup>m</sup>
	15	8,2	1	2	10
Al	1	0,3	5	40	19
Si	1	0,4	4	50	20 <sup>m</sup>
	2	0,8	3 <sup>m</sup>	75	50
Mo	8	8,2	0 <sup>m</sup>	2 <sup>m</sup>	5 <sup>m</sup>
	15	15,5	1	3	20
W	3	6	6	40	60
	10	20	2 <sup>m</sup>	12 <sup>m</sup>	28 <sup>m</sup>
Ta	2	4	9	30 <sup>m</sup>	70
	10	19,4	10	40	20 <sup>m</sup>
	25	49,5	5	30	60
Zr	2	2	8	60	135
	10	10	1	25	—
	20	20	0	10	—

"m" signifies that the minimum oxidation rate is given by the content in question.

## 8. CORROSION DES ALLIAGES PAR LES GAZ, PRODUITS CHIMIQUES, METAUX FONDUS

### 8.1 Résistance à l'Oxydation. Généralités

Des études très intensives ont été effectuées pour définir l'action des éléments d'addition sur la résistance à l'oxydation à haute température du niobium, et tâcher de l'améliorer.

On sait que l'oxydation du niobium progresse du fait que la couche de  $Nb_2O_5$  se craquelle et se délite au-dessus d'une certaine épaisseur. Les éléments d'addition doivent donc:

réduire le nombre des défauts de la couche oxydée et l'accommoder au métal de base;

améliorer les caractéristiques mécaniques de la couche d'oxyde et la densifier;

stabiliser les phases oxydes en oxydes faibles  $NbO$  ou  $NbO_2$ .

L'action des éléments d'addition sur la résistance à l'oxydation dans l'air peut se résumer comme suit:

Elément	Teneur		Gain de poids en $mg/cm^2 h$		
	en at/%	(%)	600°C	800°C	1.000°C
Nb non allié	—		5	35	25
Ti	10	5,2	0	12	10
	25	13	—	2	2
Cr	10	5,6	2	10 <sup>m</sup>	14 <sup>m</sup>
	15	8,4	1	2	8 <sup>m</sup>
V	10	5,5	0 <sup>m</sup>	1 <sup>m</sup>	3 <sup>m</sup>
	15	8,2	1	2	10
Al	1	0,3	5	40	19
Si	1	0,4	4	50	20 <sup>m</sup>
	2	0,8	3 <sup>m</sup>	75	50
Mo	8	8,2	0 <sup>m</sup>	2 <sup>m</sup>	5 <sup>m</sup>
	15	15,5	1	3	20
W	3	6	6	40	60
	10	20	2 <sup>m</sup>	12 <sup>m</sup>	28 <sup>m</sup>
Ta	2	4	9	30 <sup>m</sup>	70
	10	19,4	10	40	20 <sup>m</sup>
Zr	25	49,5	5	30	60
	2	2	8	60	135
	10	10	1	25	—
	20	20	0	10	—

L'indice "m" indique que la vitesse minimum d'oxydation est obtenue pour la teneur considérée.

Generally speaking, it may be said that:

*To reduce the oxidation rate* (which nevertheless always increases linearly with time), the following elements are somewhat effective: Titanium, Mo (5 at%), Cr (15 at%), V (10 at%), Zr (15-35 at%) (but low contents are harmful). Al (1 at%). Tantalum has little effect but is bad on the whole. Elements such as Ni, Co, Mn, Be, Fe, B and Si have little significant effect.

But it should be noted that:

The addition of certain elements may be undesirable from the point of view of mechanical strength at high temperatures (Ti) or formability (Cr, V, Al);

Oxidation rates are still very high and such alloys are useless in practice without protective coatings.

*To improve resistance to internal contamination by oxygen* the most suitable elements are Ti, Zr (particularly with 35 at%), Cr. Vanadium is fairly effective.

The effects of Mo, W, Ta, etc. are negligible.

*To reduce the diffusion rate of oxygen*, additions of Zr (35 at%) or Ti (25-35 at%) are particularly effective. The addition of V (25 at%) or Cr (20 at%) also produce a considerable improvement but such alloys are very brittle.

A general idea of the behaviour of niobium alloys is given by the following table:

	Gain in weight (mg/cm <sup>2</sup> ) after 100h in oxygen		
	1470°F	1830°F	2200°F
Niobium pure metal	3600	6000	24,000
Single-phase alloys of niobium	20-50	70-100	200
Two-phase alloys of niobium	8	12	16
Stainless steel	9	10	800
Haynes Stellite HS 31	0.5	10	30
Tungsten	600	6000	60,000

Dans l'ensemble, on peut dire que:

*Pour réduire la vitesse d'oxydation* (qui reste cependant toujours linéaire en fonction du temps), les éléments relativement efficaces sont: Titane, Mo (5 at%), Cr (15 at%), V (10 at%), W (10 at%), Zr (15 à 35 at%) (mais néfaste aux faibles teneurs), Al (1 at%). Le tantale a peu d'action, dans l'ensemble néfaste. Les éléments tels que Ni, Co, Mn, Be, Fe, B, Si, ont également une action peu marquée.

Mais on remarquera que:

L'addition de certains éléments peut être défavorable du point de vue de la résistance mécanique à chaud (Ti) ou de la fabricabilité (Cr, V, Al);

Les vitesses d'oxydation sont encore très importantes et que de tels alliages sont inutilisables en service sans avoir recours à des revêtements protecteurs.

*Pour améliorer la résistance à la contamination interne par l'oxygène*, les éléments favorables sont Ti, Zr (particulièrement avec 35 at%), Cr. Le Vanadium a quelque efficacité.

Mo, W, Ta, etc. n'ont qu'une influence négligeable.

*Pour réduire la vitesse de diffusion de l'oxygène*, les additions de Zr (35 at%) ou Ti (25-35 at%) sont particulièrement efficaces. L'addition de V (25 at%) Cr (20 at%) procure également une forte amélioration, mais de tels alliages ne sont pas très fragiles.

Une idée générale du comportement des alliages de niobium est donnée dans le tableau suivant:

	Gain de poids (mg/cm <sup>2</sup> ) après 100h dans l'oxygène		
	800°C	1.000°C	1.200°C
Niobium non allié	3.600	6.000	24.000
Alliages de Nb à une seule phase	20-50	70-100	200
Alliages de Nb à deux phases	8	12	16
Acier inoxydable	9	10	800
Haynes Stellite HS 31	0,5	10	30
Tungstène	600	6.000	60.000

## 8.1.1 Resistance to Oxidation Some Common Alloys

Alloy	Depth of contamination (mils) after 10h at 2200°F in air	Resistance to oxidation assessed according to gain in weight
Nb metal	520	
B33		Oxidation rate equivalent to that of Nb pure metal
B66		Oxidation rate equivalent to that of Nb pure metal
Cb6		Average
Cb7	16	Good but still inadequate
Cb16	8	Good but still inadequate
Cb65	56	Fairly good
Cb74		Poor
Cb752		Poor
D14		Oxidation rate equivalent to that of Nb pure metal
D31	28	Fairly good - oxidation rate 10 times slower than that of Nb pure metal
D36		Fairly good - oxidation rate 10 times slower than that of Nb pure metal
D41	12	Fairly good
F48	76	Poor
F50	32	Fairly good
FS82	144	Fairly good

## 8.2 Resistance to Water and Water Vapour

Attempts have been made to improve the resistance of niobium to corrosion simultaneously with its mechanical properties at high temperatures, with a view to to nuclear applications.

In water vapour at 1000°F under a pressure of 1500 psig, additions of Al, Fe, Mo and Zr are harmful, whereas additions of Ti, V, and Cr are favourable. After a 190 days' test, an alloy containing 13.5% Ti, 8% V and 6% Cr gives a gain in weight of 227 mg/cm<sup>2</sup> (i.e. appreciably less than the gain for Zircaloy 2 tested at 750°F). With vanadium additions of more than 5%, resistance is particularly good up to 1100°F.

## 8.3 Resistance to Chemicals

Generally speaking, alloys are less resistant to corrosion by the common chemicals than pure niobium metal.

## 8.4 Resistance to Liquid Metals

Niobium alloys are generally less resistant to this form of corrosion than pure niobium metal. Yet the alloy Nb-1Zr shows an equivalent or even better resistance in liquid Na (except in the welds, where intergranular corrosion is observed) and

### 8.1.1 Résistance à l'Oxydation des Principaux Alliages

Alliage	Profondeur de contamination (mm) après 10h à 1.200°C dans l'air	Résistance à l'oxydation d'après gain de poids
Nb non allié	13	
B33		Vitesse d'oxydation équivalente à celle du Nb non allié
B66		Vitesse d'oxydation équivalente à celle du Nb non allié
Cb6		Moyenne
Cb7	0,4	Bonne, mais encore insuffisante
Cb16	0,2	Bonne, mais encore insuffisante
Cb65	1,4	Assez bonne
Cb74		Faible
Cb752		Faible
D14		Vitesse d'oxydation équivalente à celle du Nb non allié
D31	0,7	Assez bonne, vitesse d'oxydation 10 fois plus faible que celle du Nb non allié
D36		Assez bonne, vitesse d'oxydation 10 fois plus faible que celle du Nb non allié
D41	0,3	Assez bonne
F48	1,9	Faible
F50	0,8	Assez bonne
FS82	3,6	Assez bonne

### 8.2 Résistance à l'Eau et à la Vapeur d'Eau

On a cherché à améliorer la résistance à la corrosion du niobium, en même temps que ses caractéristiques mécaniques à haute température, en vue d'applications nucléaires.

Dans la vapeur d'eau à 540°C, sous 105 kg/cm<sup>2</sup> de pression, les additions de Al, Fe, Mo, Zr sont néfastes; les additions de Ti, V, Cr sont favorables. Après 190 jours d'essai, un alliage contenant 13,5% Ti - 8% V - 6% Cr, donne un gain de poids de 227 mg/cm<sup>2</sup> (soit sensiblement moins que le gain de poids du Zircaloy 2 testé à 400°C). Avec des additions de vanadium supérieures à 5%, la résistance à l'attaque est particulièrement bonne jusqu'à 600°C.

### 8.3 Résistance aux Produits Chimiques

En général, la résistance à la corrosion des alliages est inférieure à celle du niobium non allié.

### 8.4 Résistance aux Métaux Fondus

En général la résistance à la corrosion des alliages est inférieure à celle du niobium non allié. Cependant, l'alliage Nb - 1 Zr a une résistance équivalente et même meilleure dans le Na fondu (sauf dans les soudures où l'on note une corrosion

in liquid Li (it is not contaminated by lithium containing up to 2300 ppm of oxygen and an alloy containing 3600 ppm of oxygen stands up very well at 1500°F).

The alloy B33 resists corrosion in liquid Na better than pure niobium metal.

The alloy D33 shows little resistance to liquid K at 2200°F.

## 9. FABRICATION

### 9.1 Welding

<i>Alloy</i>	<i>Welding properties</i>
Nb-1Zr	Good under very pure atmosphere. Ductility very similar to that of base metal.
AS30	Poor
AS55	Good. But welds become fragile on heating to about 1750°F.
B33	Good. Ductile-to-brittle transition temperature in bend test -240°F.
B66	Fairly good. Does not bend on 2T. Transition temperature +15°F (bend test 3T).
B77	Welding properties inferior to those of B66.
C103	Good. Ductility of welds equal to that of base metal.
C129	Fairly good. Ductile-to-brittle transition temperature +90°F. Heat treatment needed after welding. Does not bend on 2T.
Cb752	Fairly good. Ductile-to-brittle transition temperature -150°F.
D14	Good.
D31 <sup>(b)</sup>	<p>Arc welding impossible in principle. Controlled atmosphere welding has given joints with a transition temperature of +550°F, which is reduced to +105°F by heat treatment at 2100°F for 24 hours.</p> <p>Some acceptable welds may be obtained by resistance welding or by high-speed electron beam (transition temperature +250°F). Flash-welding is possible.</p>

(Continued)



intergranulaire) et également dans Li fondu (il n'est pas contaminé par du lithium contenant jusqu'à 2.300 ppm d'oxygène et un alliage contenant 3.600 ppm d'oxygène résiste encore très bien à 820°C).

L'alliage B33 a une résistance à la corrosion dans le Na fondu supérieure à celle du niobium non allié.

L'alliage D33 résiste mal à K fondu à 1.200°C.

## 9. MISE EN OEUVRE

### 9.1 Soudage

Alliages	Soudabilité
Nb-1Zr	Bonne sous atmosphère très pure. Ductilité très voisine de celle du métal de base.
AS30	Mauvaise.
AS55	Bonne. Cependant les soudures se fragilisent par chauffage vers 950°C.
B33	Bonne. Température de transition ductile-fragile en pliage -150°C.
B66	Assez bonne. Ne se plie pas à 2T. Température de transition -10°C (pliage 3T).
B77	Soudabilité inférieure à celle du B66.
C103	Bonne. Ductilité des soudures équivalente à celle du métal de base.
C129	Assez bonne. Température de transition ductile-fragile +30°. Un traitement thermique est nécessaire après soudage. Ne se plie pas à 2T.
Cb752	Assez bonne. Température de transition ductile-fragile -100°C.
D14	Bonne.
D31 <sup>(b)</sup>	<p>Non soudable à l'arc en principe. Par soudage en chambre étanche, on a obtenu des soudures ayant une température de transition de +290°C, ramenée à +40° par traitement thermique de 24h à 1.150°C.</p> <p>Quelques soudures acceptables peuvent être obtenues par soudage par résistance ou par bombardement électronique à haute vitesse (température de transition +120°C). Possibilité de flash-weld'ng.</p>

(Voir page suivante)

<i>Alloy</i>	<i>Welding properties</i>
D36	Good. Transition temperature $-270^{\circ}\text{F}$ . Behaves better than B66 or Cb752.
D41	Poor.
D43	Fairly good.
F48	Poor. Transition temperatures of $+350^{\circ}\text{F}$ for controlled atmosphere welding and $+250^{\circ}\text{F}$ for electron beam welding are obtainable. Plasticity is improved by 4 hours' annealing at $2500^{\circ}\text{F}$ (the transition temperature is then $+105^{\circ}\text{F}$ ).
F50	Poor.
FS82	Good. Transition temperature $-240^{\circ}\text{F}$ (electron beam welding), $-150^{\circ}\text{F}$ (controlled atmosphere welding) and $+50^{\circ}\text{F}$ (welding in air). 4 hours' heat treatment at $2000^{\circ}\text{F}$ after welding is recommended.
FS85	Good. Transition temperature $-240^{\circ}\text{F}$ . Bends on 2T. Behaves better than B66 or Cb752.
SCb291	Good. Transition temperature $-240^{\circ}\text{F}$ (bend test).

The above considerations apply to TIG arc welding (unless otherwise stated). Welds produced by the electron beam method are generally mechanically stronger and less brittle. To obtain appreciable ductility in the weld, the interstitials content of the alloys must be as low as possible.

## 9.2 Brazing

The disadvantages resulting from the fusion welding of a large number of niobium alloys have led to a great deal of research to try to define brazing alloys which have nevertheless good properties at high temperatures.

Brazing alloys based on Ti or V are chiefly used:

D31 : brazing with pure Ti metal at  $3100^{\circ}\text{F}$ . The advantages of the niobium-titanium combination are: the two metals are mutually soluble to a great extent; they dissolve their oxides before melting (hence no flux); the melting point of the resulting alloy is higher than that of titanium.

D36 : brazing with Ti - 8.5% Si or Ti - 13V - 11Cr - 3Al.

Alliages	Soudabilité
D36	Bonne. Température de transition $-170^{\circ}\text{C}$ . Se comporte mieux que B66 ou Cb752.
D41	Mauvaise.
D43	Assez bonne.
F48	Mauvaise. Par soudage en chambre étanche, on obtient une température de transition de $+180^{\circ}$ , et de $+120^{\circ}$ par soudage par bombardement électronique. La plasticité est améliorée par un recuit de 4h à $1.370^{\circ}\text{C}$ (la température de transition est alors de $+40^{\circ}$ ).
F50	Mauvaise.
FS82	Bonne. Température de transition de $-175^{\circ}\text{C}$ (soudage bombardement électronique), de $-100^{\circ}\text{C}$ (soudage en chambre étanche) et de $+10^{\circ}\text{C}$ (soudage dans l'air). Un traitement thermique de 4h à $1.090^{\circ}$ est recommandé après soudage.
FS85	Bonne. Température de transition $-150^{\circ}\text{C}$ . Se plie à 2T. Se comporte mieux que B66 ou Cb752.
SCb291	Bonne. Température de transition $-150^{\circ}\text{C}$ (pliage).

Les considérations précédentes s'appliquent au cas de soudage par fusion à l'arc TIG (sauf mention contraire). Les soudures réalisées par bombardement électronique sont dans l'ensemble plus résistantes mécaniquement et moins fragiles. Pour obtenir des ductilités appréciables sur soudure, les alliages doivent contenir la plus faible teneur possible en interstitiels.

## 9.2 Brasage

Les inconvénients résultant du soudage par fusion d'un grand nombre d'alliages de niobium ont conduit à d'importantes recherches pour définir des alliages de brasage présentant néanmoins de bonnes caractéristiques à chaud.

On utilise principalement des alliages de brasage à base de Ti ou de V:

D31 : brasage avec Ti non allié, à  $1.730^{\circ}\text{C}$ . La combinaison niobium-titane a pour avantages: les deux métaux sont largement solubles l'un dans l'autre; ils dissolvent leurs oxydes avant de fondre (donc pas de flux), le point de fusion de l'alliage résultant est supérieur à celui du titane.

D36 : brasage avec Ti - 8,5% Si ou Ti - 13V - 11Cr - 3Al.

F48 :

Brazing solder	Temperature		Rupture shear-strength at 2500°F (kpsi) <sup>(a)</sup>
	brazing (°F)	service (°F)	
60V-30Nb-10Ti	3300	2500	9
60V-30Nb-8Ti-2C	3300	2500	10
60V-30Nb-10Zr	3200	2500	9
59V-29Nb-10Zr-2Si	3100	2500	9.5
70Ti-30V	3000	2500	(a) lap joints- rupture in the braze-weld. Base metal UTS at 2500°F: 20 kpsi
65V-35Nb	3400	2500	
48Ti-48Zr-4Be	1830	1500	
75Zr-19Nb-6Be	1830	1500	

Mention should also be made of the possibility of bonding in the solid state under high pressure at medium temperatures (1300°F) or at low pressure and high temperature, with or without the use of an intermediate metal sheet (Zr - Ti - Ta - V - Be).

**9.3 Forming**

All the alloys are consolidated by arc melting or electron beam melting or by both techniques combined (first melt by electron beam and second melt by arc). Attempts have been made by General Electric to produce the alloy F48 by powder metallurgy.

Alloy	Forming Process	Product
Nb-1Zr	Forging at 1200-2000°F. Rough rolling at 600-700°F. Cold rolling up to 80%.	Sheet (24 × 72 × 0.06 in) - Strip - Foil - Bars - Wire - Tube.
AS30	Extruding at 2500-3000°F, followed by hot rolling.	Plate - Forged products - Bars.
AS55	Roughing down by extruding at 2500°F, followed by forging at 2000°F. Warm rolling followed by cold-rolling.	Now under development.

(Continued)

F48 :

Brasure	Température °C		Contrainte de cisaillement à la rupture à 1.370°C de joints brasés <sup>(a)</sup> kg/mm <sup>2</sup>
	de brasage	de service	
60V-30Nb-10Ti	1.815	1.370	6
60V-30Nb-8Ti-2C	1.815	1.370	7
60V-30Nb-10Zr	1.760	1.370	6
59V-29Nb-10Zr-2Si	1.705	1.370	6,5
70Ti-30V	1.650	1.370	(a) joints par recouvrement; rupture dans la brasure. Charge de rupture en traction du métal de base à 1.370° 14 kg/mm <sup>2</sup>
65V- 35Nb	1.870	1.370	
48Ti-48Zr-4Be	1.000	815	
75Zr-19Nb-6Be	1.000	815	

Citons également les possibilités du soudage en phase solide par haute pression à tiède (700°) ou sous faible pression à haute température, avec ou sans interposition d'une feuille de métal intermédiaire (Zr - Ti - Ta - V - Be).

### 9.3 Fabricabilité - Production

La consolidation de tous les alliages est réalisée par fusion à l'arc ou par bombardement électronique, ou par les deux techniques (première fusion par bombardement électronique - deuxième fusion à l'arc). Quelques tentatives de production de l'alliage F48 par métallurgie des poudres ont été faites par General Electric.

Alliage	Fabricabilité	Production
Nb-1Zr	Forgeage à 650-980°C. Laminage dégrossissage à 320-200°C. Laminage à froid jusqu'à 80%.	Tôle (600 x 1.800 en 1,5 mm) - Bande - Feuille mince - Barre - Fil - Tube.
AS30	Filage à 1.370°C-1.650°C, puis laminage à chaud.	Tôles épaisses. Produits forgés. Barres.
AS55	Dégrossissage par filage à 1.370°C, puis forgeage à 1.090°C. Laminage à tiède, puis à froid.	En développement.

(Voir page suivante)

<i>Alloy</i>	<i>Forming process</i>	<i>Product</i>
B33	Final shaping (bending, deep drawing, spinning can be done cold but warm working is to be preferred.	Sheet (24 x 72 x 0.06 in) - Strip - Foil (0.004 in thick, 8 in wide) - Wire - Tube.
B66 <sup>(a)</sup>	Extruding at 2500-3000°F, followed by rolling at 2000°F, then cold (up to 8%) or preferably at 400°F. Swaging, deep drawing and spinning done warm for preference.	Sheet (18 x 80 x 0.012 in) - Strip - Foil, Bars - Wire - Forged products. Extruded tube (experimental) but cannot be finished by reduction at room temperature.
C103	Roughing down by hot extrusion. Rolling at 400°F. Final cold rolling.	Sheet - Strip - Bars.
C129 <sup>(a)</sup>	Extrusion, followed by hot forging. Rolling at 800°F, then cold.	Sheet - Strip - Bars.
Cb752 <sup>(a)</sup>	Roughing down by extruding at 2000°F, following by forging. Rolling at 2000°F. Final cold rolling up to 80%.	Sheet (up to 36 x 96 in) - Strip - Foil down to 0.002 in thick.
D14	Roughing down preferably by hot extrusion.	Sheet - Strip - Bars - Tube - Wire.
D31	Roughing down by extrusion at 2550°F, followed by forging. Hot rolling at 2200°F. Annealing at 2200-2570°F. Final cold rolling. Forming at 400-650°F for preference. Extruded T-sections have been made.	Sheet (down to 0.02 in - 24 x 80 in) Strip (0.004 in thick, 8 in wide or 0.08 in thick, 24 in wide) Bars. Extrusions (pilot production).
D36 <sup>(a)</sup>	Roughing down by extrusion (hot).	Sheet - Strip - Foil (down to 0.10, 0.006 and 0.002 in thick) - Bars.
D41	Extrusion at 2700°F, followed by forging at 2500°F.	Plate - Forged products - Bars.
D43 <sup>(a)</sup>	Roughing down by extruding at 2000°F, followed by forging. Rolling at 2000°F. Final cold rolling up to 80%.	Tubes extruded at 1760°C and then cold drawn (under development).

(Continued)

(a) Selected for US Air Force Refractory Alloy Foil Development Program (production of strip 24 in wide and down to 0.001 in thick.

(b) Selected for US Department of Defense Sheet Rolling Program (production of 36 x 96 in sheet).

<i>Alliage</i>	<i>Fabricabilité</i>	<i>Production</i>
B33	La mise en oeuvre finale (pliage - emboutissage - repoussage) peut être effectuée à froid, mais de préférence à tiède.	Tôles (600 x 1.800 x 1,5). Bande. Feuille mince (e = 0,1 en largeur 200) - Fil - Tube.
B66 <sup>(a)</sup>	Filage à 1.370-1.650°C, puis laminage à 1.100°C, puis à froid (jusqu'à 80%) ou de préférence à 200°C. Emboutissage, pliage, repoussage de préférence à tiède.	Tôle (450 x 2.000 x 0,3) - Bande Feuille mince - Barre - Fil - Produits forgés Tubes filés (expérimental), mais ne peuvent être finis par réduction à 20°.
C103	Dégrossissage par filage à chaud. Laminage à 400°C. Laminage final à froid.	Tôle - Bande - Barre.
C129 <sup>(a)</sup>	Filage, puis forgeage à chaud. Laminage à 430°C, puis à froid.	Tôle - Bande - Barre.
Cb752 <sup>(a)</sup>	Dégrossissage par filage à 1.100°C, puis forgeage. Laminage à 1.100°C. Laminage final à froid jusqu'à 80%.	Tôle (jusqu'à 900 x 2.400) - Bande - Feuille mince jusqu'à e = 0,05 mm.
D14	Dégrossissage de préférence par filage à chaud.	Tôle - Bande - Barre - Tube - Fil.
D31 <sup>(b)</sup>	Dégrossissage par filage à 1.400°C, puis forgeage. Laminage à chaud à 1.200°C. Recuit à 1.200-1.370°C. Laminage final à froid. Mise en oeuvre de préférence à 200-300°C. Des profilés T ont été réalisés.	Tôle (jusqu'à e = 0,5, 2.000 x 600) - Bande (jusqu'à e = 0,1 larg. 200, ou e = 2, larg. 600) Barre Profilés (pilot production).
D36 <sup>(a)</sup>	Dégrossissage par filage à chaud.	Tôle - Bande - Feuille mince (jusqu'à 0,25, 0,15 et 0,05 mm d' ép.) - Barre.
D41	Filage à 1.500°C, puis forgeage à 1.370°C.	Tôles épaisses - Produits forgés - Barres.
D43 <sup>(a)</sup>	Dégrossissage par filage à 1.100°C, puis forgeage. Laminage à 1.100°C. Laminage final à froid jusqu'à 80%.	Tubes filés 1.760°C, puis étirés à froid (en développement).

(Voir page suivante)

(a) Sélectionné dans l' Air Force Refractory Alloy Foil Development Program (réalisation de bandes de 600 de large jusqu'à e = 0,025).

(b) Sélectionné dans le DOD Sheet Rolling Progra (obtention de tôles de 900 x 2.400).

<i>Alloy</i>	<i>Forming process</i>	<i>Product</i>
F48 <sup>(b)</sup> and F50	Extrusion at 2800-3300°F. Hot rolling first at 2700°F then at 2100°F. Annealing at 2800°F. Final rolling at 1300°F.	Plate - Forged products - Bars - Foil (24 x 24 in) - (DOD Sheet Rolling Program).
FS82	Extrusion, followed by hot forging. Final cold rolling; Forming at R.T.	Sheet - Strip - Foil - Bars - Wire (24 x 72 x 0.6 in).
FS85	Extrusion, followed by hot forging. Final cold rolling. Forming at R.T.	Sheet - Strip - Foil - Bars - Wire.
SCb291	Forging at 2200°F, then at 2000-1800°F. Rolling at 700-500°F. Final cold rolling up to 60%.	Sheet - Foil - Bars - Tube.

#### 9.4 Machining

Generally speaking, these alloys can be machined by the standard methods employed for stainless steel. It is recommended to work on clean, well-descaled surfaces. High-speed steel or carbide tools with a positive cutting angle may be used. Lubrication must be generous (trichlorethylene or soluble oils - or carbon tetrachloride for the less hard alloys).

Surface grinding is still very difficult.

#### 9.5 Descaling

The alloys can be descaled in acid mixtures such as: 20-35 HF + 0 to 13 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10-25 HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O (% by volume, at 70-140°F).



<i>Alliage</i>	<i>Fabricabilité</i>	<i>Production</i>
F48 <sup>(b)</sup> et F50	Filage à 1.540-1.800°C. Laminage à chaud à 1.500°C, puis à 1.100°C. Recuit à 1.540°C. Laminage final à 700°C.	Tôles épaisses - Produits forgés - Barres. Tôles minces de 600 x 600 (DOD - Sheet Rolling Program)
FS82	Filage, puis forgeage à chaud. Laminage final à froid. Mise en oeuvre à froid.	Tôle - Bande - Feuille mince - Barre - Fil. (60 x 1.800 x 1,5)
FS85	Filage, puis forgeage à chaud. Laminage final à froid. Mise en oeuvre à froid.	Tôle - Bande - Feuille mince - Barre - Fil.
SCb291	Forgeage à 1.200 C, puis 900-1.090°C. Laminage à 260-370°C. Laminage final à froid jusqu'à 60%.	Tôle - Feuille mince - Barre - Tube.

#### 9.4 Usinage

En général, les alliages peuvent être usinés en utilisant les pratiques courantes pour les aciers inoxydables. Il est recommandé d'opérer sur surfaces décalaminées propres. On peut utiliser des outils en acier rapide ou en carbure, avec angle de coupe positif. La lubrification doit être abondante (trichloréthylène ou huiles solubles - ou tétrachlorure de carbone dans le cas des alliages peu durs).

La rectification reste très difficile.

#### 9.5 Décalaminage

Le décalaminage des alliages peut être effectué dans des mélanges acides tels que par exemple: 20-35 HF + 0 à 13 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10-25 HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O (% en volume) (à 20-60°).

## CHAPTER II - TANTALUM AND TANTALUM ALLOYS

### 1. PHYSICAL PROPERTIES OF TANTALUM METAL

1.1 Atomic number 73 Atomic weight : 180.88 Group : V A.

#### 1.2 Crystal Structure

Body centred cubic (no transformation point) lattice constant :  $3.30 \text{ \AA}$  at R.T. -  
atomic diameter :  $2.94 \text{ \AA}$

#### 1.3 Density

0.60 lb/in<sup>3</sup>.

#### 1.4 Melting Point

5425°F.

#### 1.5 Vapour Pressure

Temp. (°F)	3100	4000	4400	4700	5100	5500
mmHg	$0.5 \times 10^{-11}$	$7.9 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$

Temp. (°F)	6700	7200	8100	9400	11000	
mmHg	$10^{-1}$	0.8	8	75	750	

At high temperatures, the solid metal thus evaporates to some extent. The following figures are given in the case of tests under dynamic vacuum of  $1 \times 10^{-3}$  mmHg.

Temperature (°F)	4400	4700	5100
Evaporation rate (g/cm <sup>2</sup> s)	$1.55 \times 10^{-7}$	$1.48 \times 10^{-6}$	$1.41 \times 10^{-5}$

## CHAPITRE II - TANTALE ET ALLIAGES DE TANTALE

### 1. PROPRIETES PHYSIQUES DU TANTALE NON ALLIE

1.1 Numero Atomique: 73 Masse atomique : 180,88 Groupe V A.

#### 1.2 Structure Cristalline

Cubique centré (pas de point de transformation) réseau : 3,30 Å à 20°C - diamètre atomique : 2,94 Å.

#### 1.3 Densité

16,64 g/cm<sup>3</sup>.

#### 1.4 Température de Fusion

2.996°C.

#### 1.5 Tension de Vapeur

Temp. (°C)	1.700	2.200	2.400	2.600	2.800	3.000
mmHg	$9,5 \times 10^{-11}$	$7,9 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$

Temp. (°C)	3.700	4.000	4.500	5.200	6.100	
mmHg	$10^{-1}$	0,8	8	75	760	

Aux températures élevées, le métal solide subit donc une certaine évaporation. Les données sont les suivantes, dans le cas d'essais sous un vide dynamique de  $1 \times 10^{-3}$  mmHg:

Température (°C)	2.400	2.600	2.800
Vitesse d'évaporation en g/cm <sup>2</sup> s	$1,55 \times 10^{-7}$	$1,48 \times 10^{-6}$	$1,41 \times 10^{-5}$

(Voir page suivante)

Temperature (°F)	3200	3700	4200
Thickness loss (mils per year)	0.004	0.4	40

### 1.6 Specific Heat

Temp. (°F)	70	210	570	930	1300	1650	2000	2400	2700	2900	4900
(Btu/lb °F)	0.0332	0.0336	0.0345	0.0354	0.0363	0.0372	0.0382	0.0392	0.0402	0.040	0.050

### 1.7 Thermal Conductivity

Temperature (°F)	70	210	2600	3000	3400
(Btu ft/h ft <sup>2</sup> °F)	31.5	31.8	42	45	48

### 1.8 Thermal Expansion (mean)

Temperature (°F)	210	1650	2900	3300	3650	4000	4400	4700	5100	5300
(microinch/in °F)	3.4	3.56	3.68	3.86	4.10	4.38	4.8	5.35	6.0	6.3

General equation :  $L_T = L_0 (1 + 3.40 \times 10^{-6} \times T + 1.05 \times 10^{-10} \times T^2)$  (T in °F).

### 1.9 Electrical Resistivity

Temperature (°F)	-100	70	210	1470	1830	2700	3650	4400	5100
(microhm-cm)	9	12.5	18	47	54	71.5	87	100	111

These coefficients allow for variations in dimensions due to thermal expansion.

The temperature coefficient of electrical resistivity per °F is 0.0021 (0 to 400°F).

The residual electrical resistivity is 0.5 microhm-cm at 10°K.

Superconductivity first appears at 4.4°K with a critical field of 2 kgauss. The compound TaC becomes a superconductor at 9.4°K.

Température (°C)	1.750	2.000	2.300
Perte d'épaisseur en un an (mm)	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-2}$	1

### 1.6 Chaleur Spécifique (cal/g °C)

Temp. (°C)	20	100	300	500	700	900	1.100	1.300	1.500	1.600	2.700
Chaleur spécifique	0,0332	0,0336	0,0345	0,0354	0,0363	0,0372	0,0382	0,0392	0,0402	0,040	0,050

### 1.7 Conductibilité Thermique

Température (°C)	20	100	1.430	1.630	1.830
Conductibilité thermique (cal/cm s °C)	0,130	0,131	0,174	0,186	0,198

### 1.8 Coefficient de Dilatation Linéaire

Température (°C)	100	900	1.600	1.800	2.000	2.200	2.400	2.600	2.800	2.900
$\alpha \times 10^6$ moyen de 20° à la température considérée/°C	6,12	6,40	6,61	6,93	7,35	7,88	8,60	9,61	10,79	11,35

Equation générale :  $L_T = L_0 (1 + 6,10 \times 10^{-6} \times T + 3,4 \times 10^{-10} \times T^2)$  (T en °C).

### 1.9 Résistivité Electrique

Température (°C)	-70	25	100	800	1.000	1.500	2.000	2.400	2.800
Résistivité (microhms-cm)	9	12,5	18	47	54	71,5	87	100	111

Ces coefficients tiennent compte des variations de dimensions dues à la dilatation thermique.

Le coefficient de température de la résistivité est 0,0038 par °C (de 0 à 200°C).

La résistivité électrique résiduelle est 0,5 microhms-cm à 10°K.

La supraconductivité apparaît 4,4°K avec un champ critique de 2 kgauss. Le composé TaC devient supraconducteur à 9,4°K.

### 1.10 Absorption Cross-Section (Thermal Neutrons)

21.3 barns/atom.

### 1.11 Spectral Emissivity

Total emissivity in relation to black body

Temperature (°F)	-290	+70	210	930	1830	2700	3650	4500
Polished surface	0.025	0.028	0.030	0.053	0.085	0.21	0.25	0.30
Oxidised surface	—	—	0.420	0.426	0.60	0.80	—	—

## 2. MECHANICAL PROPERTIES OF TANTALUM METAL

### 2.1 Typical Analyses

The purity of tantalum products depends mainly on how they are produced (sodium reduction, electrolysis or carbothermic treatment) and how they are consolidated (powder metallurgy, arc melting or electron beam melting). Typical impurity contents (in ppm) are:

	Original product	Sintered Product	Arc melted product	Electron beam melted product
Oxygen	1000-8000	10-50	500-3000	10-20
Nitrogen	200-500	50-100	100-500	20-50
Carbon	400-1500	100-200	200-800	20-50
Hydrogen	100-800	5-10	30-100	1-5
Iron	500-1500	300-800	300-500	20-50
Silicon	500-1500	50-100	100-200	10-20
Titanium	200-500	50-100	100-300	5-10
Magnesium	100-200	10-20	50-100	—
Niobium*	50-2500	50-2500	50-2500	50-500

\* The niobium content depends mainly on the quality of the ores and the degree of Nb-Ta separation.

### 1.10 Section de Capture (Neutrons Thermiques)

21,3 barns/atome.

### 1.11 Coefficient d'Emissivité

Emissivité totale par rapport au corps noir:

Température (°C)	-173	27	100	500	1.000	1.500	2.000	2.500
Surface polie	0,025	0,028	0,030	0,053	0,085	0,21	0,25	0,30
Surface oxydée	—	—	0,420	0,426	0,06	0,80	—	—

## 2. PROPRIETES MECANQUES DU TANTALE NON ALLIE

### 2.1 Analyses Courantes

La pureté des produits en tantale dépend essentiellement du mode de production (réduction - électrolyse - carbothermie) et du mode de consolidation (métallurgie des poudres - fusion à l'arc - fusion par bombardement électronique). Les teneurs moyennes en impuretés sont les suivantes (en ppm):

	<i>Produit de départ</i>	<i>Après frittage</i>	<i>Après fusion arc</i>	<i>Après fusion bombardement électronique</i>
Oxygène	1.000-8.000	10-50	500-3.000	10-20
Azote	200-500	50-100	100-500	20-50
Carbone	400-1.500	100-200	200-800	20-50
Hydrogène	100-800	5-10	30-100	1-5
Fer	500-1.500	300-800	200-500	20-50
Silicium	500-1.500	50-100	100-200	10-20
Titane	200-500	50-100	100-300	5-10
Magnésium	100-200	10-20	50-100	—
Niobium*	50-2.500	50-2.500	50-2.500	50-500

\* La teneur en niobium dépend essentiellement de la qualité des minerais et de la séparation Nb-Ta plus ou moins poussée.

## 2.2 Tensile Properties at High Temperatures (Mean values)

	70°F		1100°F	1470°F	1800°F	2000°F	2200°F	3000°F <sup>(c)</sup>
	Annealed <sup>(a)</sup>	Cold worked 95%				Annealed <sup>(a)</sup>		
0.2% yield strength (kpsi)	32 <sup>(b)</sup> -57	102	25	21	13	10	7	7
Ultimate tensile strength (kpsi)	43 <sup>(b)</sup> -72	110	60	50	27	18	15	10
Elongation (%)	25-40 <sup>(b)</sup>	3	16	23	33	43	48	30

(a) 1h at 2300°F.

(b) electron beam melted.

(c) maintained 90 sec, high speed tensile test conditions.

Tantalum is subject to a strain-ageing effect at 490-750°F; the effect varies in intensity according to the quantity of interstitial impurities present (especially oxygen and hydrogen).

## 2.3 Tensile Properties at Low Temperatures - Ductile-to-Brittle Transition

Metal which has been electron beam melted ( $O_2$ : < 0.003; C: < 0.003;  $N_2$ : 0.0008; others: < 0.08) gives the following results under tensile test on unnotched specimen:

	Temperature (°F)	70	-190	-240	-330	-420
	UTS (kpsi) Reduction of area (%)	57 95	93 95	130 94	160 91	200 90
Annealed 3h at 2200°F	UTS (kpsi) Reduction of area (%)	40 98	60 95	80 94	103 92	130 88

See the comparison with other metals in Figure 1.

Notching has no appreciable effect.

It may thus be said that the ductile-to-brittle transition temperature of tantalum is less than -420°F.

In accordance with the general law, the transition temperature is raised by fast mechanical testing, recrystallization grain size (recrystallization in itself has no effect) and the impurities content especially of interstitials:



## 2.2 Caractéristiques Mécaniques en Traction à Haute Température (Valeurs moyennes)

	20°C		600°C	800°C	980°C	1.090°C	1.200°C	1.650°C <sup>(c)</sup>
	Etat recuit <sup>(a)</sup>	Etat écroui 95%	Etat recuit <sup>(a)</sup>					
Limite élastique à 0,2% (kg/mm <sup>2</sup> )	22 <sup>(b)</sup> -40	70	18	15	9	7	5	5
Charge de rupture (kg/mm <sup>2</sup> )	30 <sup>(b)</sup> -50	75	42	35	19	13	11	7
Allongement (%)	25-40 <sup>(b)</sup>	3	16	23	33	43	48	30

(a) 1h à 1.250°C.

(b) métal fondu par bombardement électronique.

(c) maintien 90s et vitesse de traction rapide.

Le tantale présente un effet de strain-aging à 250-400°C, plus ou moins marqué suivant la teneur en impuretés interstitielles (particulièrement oxygène et hydrogène).

## 2.3 Caractéristiques en Traction à Basse Température - Transition Ductile-Fragile

Pour un métal fondu par bombardement électronique ( $O_2 < 0,003$  -  $C < 0,003$  -  $N_2 = 0,0008$  - autres  $< 0,03$ ), on obtient en traction, sur éprouvettes lisses:

	Température (°C)	20	-100	-150	-200	-250
	Charge de rupture (kg/mm <sup>2</sup> )	40	65	91	112	140
Métal restauré à 750°C	Striction (%)	95	95	94	91	90
	Charge de rupture (kg/mm <sup>2</sup> )	28	42	56	72	91
Métal recuit 3h à 1.200°C	Striction (%)	98	95	94	92	88

Voir comparaison avec les autres métaux (Fig.1).

Une entaille n'a pas d'effet sensible.

On peut donc dire que le tantale a une température de transition ductile-fragile inférieure à -250°C.

Suivant la loi générale, la température de transition est augmentée par la vitesse de l'essai mécanique, la grosseur du grain de recristallisation (la recristallisation proprement dite n'a pas d'effet), la teneur en impuretés, particulièrement interstitielles:

Transition temperatures ( $^{\circ}\text{F}$ ) from reduction of area in tensile test					
Hydrogen			Oxygen		
ppm	unnotched	notched	ppm	unnotched	notched
2	<-420	<-420	30	<-420	<-420
150	-110	-110	500	-330	-240
300	-110	-110	750	+ 90	+120

Analysis (ppm)			Heat treatment:	Transition temperature (tensile test)
$\text{O}_2$	$\text{H}_2$	$\text{C} + \text{N}_2$		
500	5	<44	stress-relieved 1h/1375 $^{\circ}\text{F}$ annealed 3h/2200 $^{\circ}\text{F}$	-400 $^{\circ}\text{F}$ -400 $^{\circ}\text{F}$
760	4	<44	stress-relieved 1h/1375 $^{\circ}\text{F}$ annealed 1h/2600 $^{\circ}\text{F}$	-290 $^{\circ}\text{F}$ -100 $^{\circ}\text{F}$ (coarse grain)
80	135	<44	stress-relieved 1h/1375 $^{\circ}\text{F}$ annealed 3h/2200 $^{\circ}\text{F}$	-100 $^{\circ}\text{F}$ -100 $^{\circ}\text{F}$

#### 2.4 Hardness

Like tensile properties, hardness is strongly affected by the impurity content (see 2.8) and by the degree of cold-work (see 2.9). According to temperature, hardness varies as follows:

Temperature ( $^{\circ}\text{F}$ )	70	750	1100	1470	1830	2200
Vickers number	95	90	82	50	30	25

#### 2.5 Young's Modulus

Temperature ( $^{\circ}\text{F}$ )	70	750	1470	2200	2900
E ( $10^6$ psi)	26.5	25	24	17	9

#### 2.6 Fatigue Strength

Rotative-beam tests at  $10^7$  cycles gives a fatigue limit of 35,000 psi at room temperature on annealed metal.

Température de transition en essai de traction (striction)					
Hydrogène			Oxygène		
ppm	non entaillé	entaillé	ppm	non entaillé	entaillé
2	< -250	< -250	30	< -250	< -250
150	- 80	- 80	500	-200	-150
300	- 80	- 80	750	+ 30	+ 50

Analyse (ppm)			Etat	T° de transition (essai de traction)
O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	C + N <sub>2</sub>		
500	5	<44	restauré 1h/750° recuit 3h/1.200°	-240°C -240°C
760	4	<44	restauré 1h/750° recuit 1h/1.430°	-180°C -70° (gros grain)
80	135	<44	restauré 1h/750° recuit 3h/1.200°	-70°C -70°C

#### 2.4 Dureté

De même que les caractéristiques en traction, la dureté est fortement influencée par la teneur en impuretés (voir 2.8) et par l'état d'écrouissage (voir 2.9). En fonction de la température, la dureté varie comme suit:

Temperature (°C)	20	400	600	800	1.000	1.200
Dureté Vickers	95	90	82	50	30	25

#### 2.5 Module d'Elasticité en Traction

Température (°C)	20	400	800	1.200	1.600
E (kg/mm <sup>2</sup> )	18.500	17.500	16.800	12.000	6.000

#### 2.6 Résistance à la Fatigue

La résistance à la fatigue en flexion rotative à 10<sup>7</sup> alternances est de 25 kg/mm<sup>2</sup> à 20° sur métal recuit.

## 2.7 Creep Properties

Depends greatly on purity.

### 2.7.1 Stress Rupture Data (Mean values):

Temperature (°F)	Electron beam melted metal					
	cold-worked 95% and stress-relieved 0.25h at 1375°F			cold-worked 75% and annealed 1h at 2200°F		
	Stress (psi) for a life of					
	1h	10h	100h	1h	10h	100h
1375	35000	28000	25000	17000	16000	14000
1830				13000	10000	7000
2200				5700	4300	3300
4400				300	-	-
4700				200	150	-

### 2.7.2 Creep Stress

Arc-melted, recrystallized metal. Creep stress (psi)

Elongation	Time	Temperature (°F)			
		1470	1830	2200	2550
0.5%	0.1h	13000	8500	3500	1400
	1h	11000	5700	2000	—
	10h	8500	—	—	—
1%	0.1h	14000	10000	4300	2100
	1h	13000	8500	2800	1400
	10h	11400	5700	2000	—
	100h	8500	—	—	—
5%	0.1h	15000	13000	5700	4300
	1h	14000	11400	4300	2400
	10h	13000	8500	2800	1800
	100h	11400	5700	2000	—

## 2.8 Effect of Impurities

The effect of interstitial impurities is practically the same as for niobium (see Chapter I - Section 2.8) in that they increase ultimate tensile strength and hardness and produce brittleness.

## 2.7 Résistance au Fluage

Elle dépend fortement de la pureté.

### 2.7.1 Rupture Différée (Valeurs moyennes):

Température d'essai (°C)	Sur métal fondu par bombardement électronique et écroui 95% et restauré 0,25h/750°C			écroui 75% et recuit 1h/1.200°C		
	Contrainte (kg/mm <sup>2</sup> ) donnant une durée de vie de					
	1h	10h	100h	1h	10h	100h
750	25	20	18	12	11	10
1.000				9	7	5
1.200				4	3	2,3
2.400				0,2	—	
2.600				0,15	0,1	

### 2.7.2 Fluage

Métal fondu à l'arc-recristallisé. Contraintes de fluage (kg/mm<sup>2</sup>)

Allongement de	en	Température (°C)			
		800	1.000	1.200	1.400
0,5%	0,1h	9	6	2,5	1
	1h	8	4	1,4	—
	10h	6	—	—	—
1%	0,1h	10	7	3	1,5
	1h	9	6	2	1
	10h	8	4	1,4	—
	100h	6	—	—	—
5%	0,1h	11	9	4	3
	1h	10	8	3	1,7
	10h	9	6	2	1,3
	100h	8	4	1,4	—

## 2.8 Influence des Impuretés

L'influence des impuretés interstitielles est sensiblement la même que dans le cas du niobium (voir Chapitre 1 – Section 2.8) pour augmenter la charge de rupture et la dureté et procurer une fragilisation.

<i>Hardness test on cast metal</i>								
<i>Oxygen content (ppm)</i>	30	80	150	200	350	500	1000	2000
<i>Vickers number</i>	70	100	120	125	145	175	250	400

## 2.9 Cold-Working - Stress-Relief - Recrystallization

### 2.9.1 Cold-Working

Mechanical properties improve according to the degree of cold-working, whereas ductility is impaired:

<i>Cold-working (%)</i>	<i>O<sup>(a)</sup></i>	50	75	85	90	99
0.2% YS (kpsi)	43	100-114			107-140	
UTS (kpsi)	64	107-130			114-145	160
Elongation (%)	25	3-8			1-5	
Vickers number	95	145-160	180	190	195-200	220

(a) sintered, cold-worked and recrystallized.

The effect of cold-working on properties at high temperatures is also favourable up to about recrystallization temperature, but that temperature is *lowered* by cold-working.

### 2.9.2 Stress-Relief

Cold-worked metal may be softened by heat treatment at 1375-1570°F (15 min to 1h) or at 1800°F (30 min).

### 2.9.3 Recrystallization

Maximum softening and plasticity are obtained from fine-grain recrystallized metal. The purer the metal and the higher the cold-working percentage the lower the recrystallization temperature becomes:

<i>Degree of cold-working<sup>(a)</sup></i>	<i>Temperature for complete recrystallization in 1h</i>
50% on cast	2550°F
75% on cast	2190°F
75% on annealed	2210°F
95% on cast	2360°F

(a) electron beam melted (C = 30 ppm, O<sub>2</sub> = 16 ppm, N<sub>2</sub> = 10 ppm).

Dureté sur métal coulé								
Teneur en oxygène (ppm)	30	80	150	200	350	500	1.000	2.000
Dureté Vickers	70	100	120	125	145	175	250	400

## 2.9 Ecouissage - Restauration - Recristallisation

### 2.9.1 Ecouissage

Les caractéristiques mécaniques augmentent en fonction du degré d'écrouissage à froid, tandis que la ductilité diminue:

Ecrouissage (%)	$\sigma^{(a)}$	50	75	85	90	99
LE (kg/mm <sup>2</sup> )	30	70-80			75-98	
R (kg/mm <sup>2</sup> )	45	75-90			90-100	110
A (%)	25	3-8			1-5	
Dureté Vickers	95	145-160	180	190	195-200	220

(a) métal fritté, écroui à froid et recristallisé.

L'influence de l'écrouissage sur les caractéristiques à chaud est également favorable jusqu'au voisinage de la température de recristallisation, mais cette température est abaissée par l'écrouissage.

### 2.9.2 Restauration

On obtient un adoucissement du métal écroui par traitement thermique à 750-850°C (1/4 d'heure à 1h) ou à 980°C (1/2h).

### 2.9.3 Recristallisation

L'adoucissement et la plasticité maximum sont obtenus pour un métal recristallisé à grain fin. La température de recristallisation est d'autant plus basse que le métal est plus pur ou plus écroui (sauf pour les écrouissages extrêmes).

Degré d'écrouissage <sup>(a)</sup>	Température de recristallisation complète en 1h
50% sur coulé	1.395°C
75% sur coulé	1.190°C
75% sur recuit	1.210°C
95% sur coulé	1.300°C

(a) métal fondu par bombardement électronique (C = 30 ppm - O<sub>2</sub> = 16 ppm - N<sub>2</sub> = 10 ppm).

Generally speaking, normal recrystallization heat treatment is given as 2200-2450°F (1h).

Higher annealing temperatures produce:

- coarsening of the grain where there was little cold-working before annealing (critical cold-working):

*Grain size (mils) after 5% cold-working and annealing*

Annealing temperature (°F)	2300	2900	3300	3600	4600
Grain size (mils)	0.4	0.4	4	8	20

- general coarsening of the grain:

*Grain size (mils)*

Cold-working (%)	Annealing temperature (°F)				
	2300	2900	3300	3600	4600
50	0.4	0.4	2	6	13
60	0.4	0.4	2	6	12
80	0.2	0.2	2	6	11.5
90	0.2	0.2	1.4	6	11

### 3. CORROSION BY GASES, CHEMICALS AND LIQUID METALS

#### 3.1 Resistance to Oxidation

Tantalum is slightly more resistant to oxidation than niobium.

Tantalum oxide melts at temperatures exceeding 3500°F.

As in the case of niobium, the considerable solid solubility of oxygen in the metal also causes contamination and brittleness.



En général, le traitement thermique normal de recristallisation s'opère à 1.200-1.350°C (1h).

Pour des températures de recuit plus élevées, on observe:

- d'une part un grossissement du grain en cas de faible écrouissage avant recuit (écrouissage critique):

*Grosueur de grain (en microns) après écrouissage de 5% et recuit*

<i>T° de recuit (°C)</i>	1.250	1.600	1.800	2.000	2.500
Grosueur du grain	10	10	100	200	500

- d'autre part, un grossissement général du grain:

*Grosueur du grain (en microns)*

<i>Ecouissage (%)</i>	<i>Température de recuit (°C)</i>				
	1.250	1.600	1.800	2.000	2.500
50	10	10	50	150	320
60	10	10	50	150	300
80	5	5	50	150	290
90	5	5	35	150	280

### 3. CORROSION PAR LES GAZ, PRODUITS CHIMIQUES ET METAUX FONDUS

#### 3.1 Résistance à l'Oxydation

Le tantale est très légèrement plus résistant à l'oxydation que le niobium.

L'oxyde de tantale fond à température supérieure à 1.900°C.

Comme dans le cas du niobium, la solubilité solide importante de l'oxygène dans le métal provoque en outre des effets de contamination et de fragilisation.

Oxidation rate of tantalum in air at various temperatures:

Temperature (°F)	Maintained at indicated temperature for 16h			Weight gain (mg/cm <sup>2</sup> h)
	Oxygen penetration (mils)	Surface loss (scaling) (mils)	Total (mils)	
1000	4	-	4	-
1200	4	-	4	10
1400	12	-	12	15
1600	31	23	54	20
1800	60	33	93	30
2000	100	46	146	35
2200	-	-	-	40

See also Figure 2.

The remarkable dielectric properties of tantalum oxide coatings obtained by anodic oxidation are worthy of mention. They provide an important market for tantalum, for making electrolytic capacitors giving high capacities in very small volume.

### 3.2 Resistance to Various Chemicals

Tantalum is highly resistant to corrosion by most chemicals with the exception of:

mixtures containing HF or fluorinated products;

hot concentrated NaOH;

concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at more than 490°F.

Care must be taken in order to avoid any corrosion couple with other metals and to avoid the embrittling effect of hydrogen.

### 3.3 Effect of Hydrogen

Tantalum absorbs hydrogen at high temperatures and becomes brittle. Absorption and embrittlement may also take place at room temperature during deformation. The metal may also be embrittled during corrosion in aqueous media.

### 3.4 Resistance to Liquid Metals

Li : Good resistance up to 1800°F (provided that the oxygen content of both Li and Ta is low; tantalum containing 300 ppm of oxygen is already damaged in lithium at 1500°F).

Vitesse d'oxydation du tantale dans l'air à différentes températures:

Température (°C)	Maintien 16h à la t° indiquée			Gain de poids mg/cm <sup>2</sup> h
	Pénétration de l'oxygène (microns)	Récession de la surface (microns)	Total (microns)	
540	100	—	100	—
650	100	—	100	10
760	300	—	300	15
870	775	580	1.355	20
980	1.500	830	2.330	30
1.090	2.500	1.150	3.650	35
1.200	—	—	—	40

Voir également Figure 2.

A signaler les propriétés diélectriques remarquables des couches d'oxyde de tantale obtenues par oxydation anodique, d'où des débouchés intéressants du tantale pour la réalisation de condensateurs électrolytiques ayant de très fortes capacités sous un faible volume.

### 3.2 Résistance à Différents Agents Chimiques

Le tantale présente une excellente résistance à la corrosion vis-à-vis de la plupart des produits chimiques, à l'exception de

mélanges contenant HF ou produits fluorés;

NaOH concentré chaud;

SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> concentré au-dessus de 250°C.

Il y a lieu cependant de veiller à éviter tout couple de corrosion par contact avec d'autres métaux et à tenir compte d'une certaine fragilisation possible par les produits réducteurs.

### 3.3 Influence d'une Atmosphere d'Hydrogène

Le tantale absorbe l'hydrogène à température élevée et se fragilise. Mais ce phénomène peut également se produire à température ambiante pendant une déformation mécanique (et il est d'autant plus marqué que la teneur en O<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub> du métal est plus élevée). Le métal peut être également fragilisé par l'hydrogène naissant dans certains cas de corrosion dans les milieux aqueux.

### 3.4 Résistance aux Metaux Fondus

Li : bonne résistance jusqu'à 1.000°C (à condition que Li et Ta aient des teneurs faibles en oxygène; un tantale contenant 300 ppm d'oxygène est déjà fortement attaqué dans Li à 820°C).

Na : good resistance up to more than 1650°F. At 1800°F Nb is preferable.

K : good resistance up to 1650°F; at 1800°F, tantalum is totally destroyed in flowing liquid potassium.

Bi : pronounced intergranular damage at 1800°F. No effect up to 1560°F.

Sn : at 1170°F slight local corrosion occurs - at 1475°F, the corrosion is slightly more advanced - at 3100°F tantalum dissolves rather rapidly.

#### 4. FABRICATION

##### 4.1 Welding and Brazing

The welding properties of tantalum are excellent, either by the TIG method (provided that all necessary precautions are taken to avoid contamination of the metal) or by the electron beam method. The welds are as ductile as the base metal.

The following technique is generally used for brazing tantalum to other metals: electro-plating with Cu or Ag on both the metals to be joined, followed by brazing by the usual methods.

##### 4.2 Forming and Machining

The techniques used are the same as those described for niobium.

#### 5. TANTALUM ALLOYS

##### 5.1 General

Owing to the great density of this metal, in spite of its high melting point the development of tantalum alloys has been somewhat neglected, preference obviously being given to tungsten for very high temperatures. Yet it became apparent that tantalum alloys might have remarkable properties as compared with other refractory alloys such as absence of all brittle tendency even at very low temperatures, good welding properties and good machining properties.

Tantalum alloys are also envisaged for spatial nuclear projects operating in a high temperature range where niobium alloys are no longer of interest and tungsten is rejected for the time being because of the complicated shaping operations needed. They are therefore of much interest at present.

The basic approach to alloy development is the same as for niobium.

Na : bonne résistance jusqu'à plus de 900°C. A 1.000°C, le Nb est préférable.

K : bonne résistance jusqu'à 900°C. A 1.000°C le tantale est totalement détruit en boucle dynamique.

Bi : attaque intergranulaire prononcée à 1.000°C. Par d'effet jusqu'à 850°C.

Sn : à 630°, il y a légère corrosion locale - à 800° la corrosion est un peu plus poussée - à 1.740°, le tantale se dissout assez rapidement.

#### 4. MISE EN OEUVRE

##### 4.1 Soudage et Brasage

La soudabilité du tantale est excellente, soit par la méthode TIG (à condition d'opérer avec toutes les précautions requises pour ne pas contaminer le métal), soit par bombardement électronique. Les soudures sont aussi ductiles que le métal de base.

Pour le brasage du tantale à d'autres métaux, on utilise en général le technique suivante: électroplacage de Cu ou Ag sur les deux métaux à relier et brasage par les procédés habituels.

##### 4.2 Mise en Forme - Usinage

Les mêmes techniques que celles décrites dans le cas du niobium sont utilisées.

#### 5. ALLIAGES DE TANTALE

##### 5.1 Généralités

Par suite de la forte densité de ce métal, et malgré son haut point de fusion, le perfectionnement des alliages de tantale a été quelque peu délaissé, la préférence étant évidemment donnée au tungstène pour les très hautes températures. Cependant, il est apparu que les alliages de tantale pouvaient avoir des propriétés remarquables par rapport aux autres alliages réfractaires: absence de toute fragilisation, même aux très basses températures, bonne soudabilité, bonne usinabilité.

Les alliages de tantale sont également envisagés pour les conceptions nucléaires spatiales opérant dans des zones de températures élevées où les alliages de niobium perdent leur intérêt et où le tungstène est pour l'instant rejeté du fait qu'il y a lieu de réaliser des formages complexes. Ils sont donc l'objet d'un très gros regain d'intérêt.

Les principes de base d'obtention d'alliages de tantale sont les mêmes que ceux suivis dans le cas du niobium.

## 5.2 Solid Solution Strengthening

Remembering that the higher its melting point, the more active an addition is, there is scarcely any of the usual metals other than tungsten which can make any improvement. But additions of Mo, Hf, V are also effective. It should be pointed out that rhenium has considerable solid solubility in Ta (45% at 3700°F - 48% at 4500°F).

Since there is complete solid solubility between the four metals: W, Ta, Mo, Nb, their various combinations have been widely investigated.

The action of these various elements may be summed up as follows:

Fabricability : no harmful action up to 10-15%;

Plasticity : Hf, V, Nb : no appreciable effect;

Mo (>5%) and W (>20%) considerably increase the transition temperature;

Recrystallization : Titanium reduces recrystallization temperature

Hf, V, Nb have little effect,

Mo, W distinctly increase recrystallization;

Welding properties : same remark as for plasticity, but Hf has an adverse effect at more than 10%;

Resistance at high temperatures : the most effective elements are : Mo, W, V, Hf and Zr - Ti to some extent - Nb not at all.

The optimum combinations (i.e. those which give maximum tensile strength while remaining workable and ductile at room temperature are:

System	Alloy	2700°F UTS (kpsi)	3000°F UTS (kpsi)	3500°F UTS (kpsi)
Ta	-	6	4	3.5
Ta-Hf	15 Hf	27	18(10Hf)	6(5Hf)
Ta-Mo	7.5 Mo	32	21	9(5Mo)
Ta-V	7.5 V	30	13(5V)	-
Ta-W	15 W	35	<u>24</u>	13(12W)
Ta-Nb-V	20Nb-10V	28	10(30Nb, 7.5V)	-
Ta-Hf-W	5Hf-10W	38	<u>28</u>	11(5Hf-5W)
Ta-Mo-Hf	5Mo-5Hf	<u>43</u>	<u>25</u>	-
Ta-Mo-V	5Mo-5V	<u>40</u>	21	9
Ta-V-W	2.5V-10W	32	20	-
Ta-W-Mo	7.5W-5Mo	44	25	13(10W-2.5Mo)
Titanium* (complete solid solubility) has some hardening effect (maximum at about 2-25%) without impairing fabricability.				

\* up to 40%.

### 5.2 Durcissement par Solution Solide

Si l'on considère que l'addition est d'autant plus active que sa température de fusion est plus élevée, il n'y a guère que le tungstène parmi les métaux courants qui puisse procurer une amélioration. Cependant, des additions de Mo, Hf, V, sont également efficaces. A signaler que le rhénium a une large solubilité solide dans Ta (45% à 2.000°C - 48% à 2.460°C).

Les quatre métaux W, Ta, Mo, Nb présentant entre eux une solubilité solide complète, leurs combinaisons diverses ont été largement explorées.

On peut résumer comme suit l'action de ces différents éléments:

Fabricabilité : pas d'action nocive jusqu'à 10-15%;

Plasticité : Hf, V, Nb : pas d'action notable;

Mo (>5%) et W(>20%) augmentent fortement la température de transition;

Recristallisation : le Titane diminue la température de recristallisation;

Hf, V, Nb ont peu d'effet;

Mo, W l'augmentent nettement;

Soudabilité : même remarque que pour la plasticité, le Hf devenant cependant néfaste à plus de 10%;

Résistance à chaud : les éléments les plus efficaces sont Mo, W, V, Hf, Zr - Ti dans une certaine mesure - Nb n'a pas d'effet.

Les combinaisons optimum (c'est-à-dire donnant la charge de rupture maximum, tout en restant fabricables et ductiles à 20°C) sont approximativement les suivantes:

Système	Alliage	1.480°C R (kg/mm <sup>2</sup> )	1.650°C R (kg/mm <sup>2</sup> )	1.925°C R (kg/mm <sup>2</sup> )
Ta	-	4	3	3
Ta-Hf	15 Hf	19	13(10Hf)	4(5Hf)
Ta-Mo	7,5 Mo	22	15	6(5Mo)
Ta-V	7,5 V	21	9(5V)	-
Ta-W	15 W	25	17	9(12W)
Ta-Nb-V	20Nb-10V	20	7(30Nb, 7,5V)	-
Ta-Hf-W	5Hf-10W	27	20	8(5Hf-5W)
Ta-Mo-Hf	5Mo-5Hf	30	18	-
Ta-Mo-V	5Mo-5V	28	15	6
Ta-V-W	2,5V-10W	22	14	-
Ta-W-Mo	7,5W-5Mo	31	18	9(10W-2,5Mo)
Le titane* (solubilité solide complète) durcit peu (effet maximum vers 20-25%) sans changer la fabricabilité.				

\* jusqu'à 40%.

### 5.3 Dispersion Strengthening

(a) Natural dispersion hardening, making use of Ti-Zr on the one hand and  $O_2$ -C- $N_2$  on the other, carbon probably being the most interesting, as in the case of niobium, for its solubility is still very low at high temperatures (0.01% at 2200°F), whereas the solubilities of  $O_2$  and  $N_2$  are 0.25% and 0.45% respectively, which makes them less apt to form new phases. Alloys containing 1% Zr + 0.08% C are capable of pronounced hardening by "annealing" heat treatment at a temperature of 3300-3700°F.

(b) Artificial dispersion strengthening by the addition of various compounds, such as TaC.

Small additions of C or N distinctly improve the properties of the alloys Ta-8W-2Hf (T111) at high temperatures without much impairing ductility. Small additions of rhenium or ruthenium have a very marked effect. 2.5% Ru is sufficient to raise the ductile-to-brittle transition temperature sharply. Small additions of Ru, Re or Os raise the recrystallization temperature appreciably. The replacement of 1% W by 1% Re in the alloy Ta-10W increases its ultimate tensile strength by 50% at 3500°F. It is difficult to say at present whether this is a solid solution effect or a dispersion effect.

Alloy	UTS (kpsi) at 3500°F	Minimum bend radius	
		at 70°F	at -320°F
Ta-10W	10	0	0
Ta-5W-2.5Ru	14	7 T	18 T
Ta-7.5W-2.5Re	15	0	0
Ta-5W-5Re	17	3 T	18 T
Ta-5W-2.5Mo-1Zr	16	0	5 T

### 5.4 Composition of Some Alloys

The following table gives a list of the principal tantalum alloys:

Producer	Reference number	Composition (%)						
		W	Hf	V	Mo	Nb	Other	$O_2$
Haynes Stellite	Ta782	10						low
Stauffer	STa900	10					*	
Stauffer	STa880	12.5						
(Battelle)		10					Zr 1	
(Battelle)		17						
Westinghouse	T222	10	2.5				C 0.01	
(Battelle)		10			2.5			
N.R.C.		10					C	

\* plus grain refiner.

(Continued)



### 5.3 Durcissement par Phase Dispersée

(a) Durcissement par dispersion naturelle en jouant sur Ti-Zr d'une part,  $O_2$ -C- $N_2$  d'autre part, le carbone étant probablement le plus intéressant, comme dans le cas du niobium, car sa solubilité reste très faible à haute température (0,01% à 1.200°C), tandis que les solubilités de  $O_2$  et  $N_2$  à cette même température sont respectivement 0,25% et 0,45%, ce qui les rend moins disponibles pour former des phases nouvelles. Des alliages contenant 1% de Zr + 0,08%C sont susceptibles de durcissement prononcé par traitement thermique de "revenu" à température de 1.800-2.000°C.

(b) Durcissement par dispersion artificielle en faisant des additions de composés divers, notamment de TaC.

De faibles additions de C ou N améliorent nettement les caractéristiques à chaud de l'alliage Ta-8W-2Hf (T111) sans trop nuire à la ductilité. De faibles additions de rhénium ou ruthénium ont un effet très marqué. L'addition de 2,5% Ru suffit pour augmenter très fortement la température de transition ductile-fragile. De faibles additions de Ru, Re, Os élèvent nettement la température de recristallisation. La substitution de 1% de Re à 1% de W dans l'alliage Ta-10W, augmente de 50% la charge de rupture à 1.925°C. Il est difficile de dire pour l'instant s'il s'agit d'un effet de solution solide ou d'un effet de dispersion.

Alliage	R (kg/mm <sup>2</sup> ) à 1.925°C	Rayon minimum de pliage	
		20°	-195°
Ta-10W	7,2	0	0
Ta-5W-2,5Ru	9,8	7 T	18 T
Ta-7,5W-2,5Re	10,6	0	0
Ta-5W-5Re	12	3 T	18 T
Ta-5W-2,5Mo-1Zr	11	0	5 T

### 5.4 Composition des Principaux Alliages

Le tableau ci-après donne la liste des principaux alliages de tantale:

Producteur	Désignation	Composition (%)						
		W	Hf	V	Mo	Nb	Autres	$O_2$
Haynes Stellite	Ta782	10						low
Stauffer	STa900	10					*	
Stauffer	STa880	12,5						
(Battelle)		10					Zr 1	
(Battelle)		17						
Westinghouse	T222	10	2,5				C 0.01	
(Battelle)		10			2,5			
N.R.C		10					C	

\* plus affinant du grain.

(Voir page suivante)

Producer	Reference number	Composition (%)						
		W	Hf	V	Mo	Nb	Other	O <sub>2</sub>
Westinghouse } N.R.C.	T111M	8	2					0.01
Westinghouse	T111L	8	2					0.003
General Electric	GE473	8					Re 2.5	
(Battelle)		5	10					
(Battelle)		5			2.5			
(Battelle)				7.5		30		

Numerous research programmes on tantalum alloys are now in progress in the United States.

These programmes include:

Sponsor	Subject of research	Organisation	Alloy
Air Force	Ta-alloy Processing Development - Group I	Battelle and Du Pont	Ta-5W-2.5Mo Ta-10W-2.5Mo
Air Force	Ta-alloy Processing Development - Group II	Battelle and Du Pont	Ta-17W Ta-10W-12Zr
Air Force	Ta-alloy Extrusion Program	Wah-Chang	Ta-10W
Air Force	Ta-alloy Sheet Development	Battelle	Ta-30Nb-7.5V Ta-10Hf-5W
Air Force	Large-diameter refractory alloy ingots	Oremet	Ta-30Nb-7.5V
Department of Defense	Refractory alloy Sheet Rolling Program <sup>(a)</sup>	Wah-Chang	Ta-30Nb-7.5V
Air Force	Refractory alloy Foil Development <sup>(b)</sup>	Du Pont	Ta-10W Ta-8W-2Hf
Navy	Refractory alloy Sheet Rolling Program	Westinghouse	T111 et T222

(a) Production of 30 sheets, 36 in x 96 in.

(b) Production of strip, 12 in (later 24 in) wide and 0.001 in to 0.004 in thick.

Producteur	Désignation	Composition (%)						
		W	Hf	V	Mo	Nb	Autres	O <sub>2</sub>
Westinghouse N.R.C.	T111M	8	2					0,01
Westinghouse	T111L	8	2					0,003
General Electric	GE473	8					Re 2,5	
(Battelle)		5	10					
(Battelle)		5			2,5			
(Battelle)				7,5		30		

De très nombreux programmes de recherches sur les alliages de tantale sont actuellement engagés aux Etats-Unis.

Parmi les principaux programmes, on peut citer:

Sponsor	Objet	Organisation	Alliages
Air Force	Ta-alloy Processing Development - Group I	Battelle et Du Pont	Ta-5W-2,5Mo
Air Force	Ta-alloy Processing Development - Group II	Battelle et Du Pont	Ta-10W-2,5Mo
Air Force	Ta-alloy Extrusion Program	Wah-Chang	Ta-17W
Air Force	Ta-alloy Sheet Development	Battelle	Ta-10W-1Zr
			Ta-10W
			Ta-30Nb-7,5V
			Ta-10Hf-5W
Air Force	Large-diameter refractory alloy ingots	Oremet	Ta-30Nb-7,5V
Department of Defense	Refractory alloy Sheet Rolling Program <sup>(a)</sup>	Wah-Chang	Ta-30Nb-7,5V
Air Force	Refractory alloy Foil Development <sup>(b)</sup>	Du Pont	Ta-10W
			Ta-8W-2Hf
Navy	Refractory alloy Sheet Rolling Program	Westinghouse	T111 et T222

(a) Production de 30 tôles de 900 x 2.400 mm

(b) Production de bandes de 300 (puis 600 mm) de large, et 0,02 à 0,1 mm d'épais.

## 6. PHYSICAL PROPERTIES OF SOME ALLOYS

Alloy	Density (lb/in <sup>3</sup> )	Melting point (°F)	Thermal conductivity at R.T. (Btu ft/h ft <sup>2</sup> °F)	Coefficient of thermal expansion at R.T. (micro- inch/in °F)	Electrical resistivity (microhm-cm)	
Ta-10W	0.608	5520	34 <sup>(a)</sup>	3.5	22 <sup>(b)</sup>	
Ta-12.5W	0.610	5550				
Ta-10W-2.5Hf	0.61	—				
Ta-10W-2.5Mo	0.60	—	3.1			
Ta-8W-2Hf	0.604	5420				
Ta-5W-2.5Mo	0.595					
Ta-7.5V-30Nb	0.425	4390				

(a) Decreases as temperature increases: 28 at 3800°F.  
20.5 at 5500°F.

(b) 65 at 2200°F.

## 7. MECHANICAL PROPERTIES OF SOME ALLOYS

7.1 Tensile Properties at High Temperatures  
(Mean values)

Alloy	State(a)	70°F			2200°F			2400°F			2700°F			3000°F			3500°F		
		YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)
Ta-10W	L-B	160	170	-		50			40									14	
	L-D	100	110	6	34	58	11	35	40	19				15	20	84			
	L-R	76	93	20	23	37	30		35						18				
	B-B	160	170	-															
	B-D	100	110	5	34	38	13												
	B-R	72	85	30	30	37	30												
	M-E	175	185	2.5															
	M-E-R	87	95	27															
Ta-12.5W	L-R	90	102	23							23	33	30	17	21	55	10	13	52
Ta-10W-2.5Hf (T222)	L-D	143	150	12	69	80	18	50	57	25	28	33	40						
	L-R	100	110	28	40	68	17	37	53	20	28	33	22	24	26	24	13	14	43
Ta-10W-2.5Mo	L-B										23	32							
	L-R	107	110	31				30	34	72	24	27	76	18	26	77	11	14	78

For reference (a) see page 92.

(Continued)

## 6. PROPRIETES PHYSIQUES DES PRINCIPAUX ALLIAGES

Alliage	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Température de fusion (°C)	Conducti- bilité thermique (cal/cm °C s)	Coefficient de dilatation à 20° (10 <sup>6</sup> )/°C	Résisti- vité électrique (microhm-cm)
Ta-10W	16,8	3.035	0,140 <sup>(a)</sup>	6,30	22 <sup>(b)</sup>
Ta-12,5W	16,9	3.050			
Ta-10W-2,5Hf	16,9				
Ta-10W-2,5Mo	16,6				
Ta-8W-2Hf	16,7	2.980		5,58	
Ta-5W-2,5Mo	16,5				
Ta-7,5V-30Nb	11,8	2.420			

(a) diminue lorsque la température augmente: 0,115 à 2.000°C  
0,085 à 3.000°C.

(b) 65 à 1.200°C.

## 7. PROPRIETES MECANQUES DES PRINCIPAUX ALLIAGES

7.1 Caractéristiques Mécaniques en Traction à Chaud  
(Valeurs moyennes)

Alliage	Etat <sup>(a)</sup>	20°C			1.200°C			1.320°C			1.480°C			1.650°C			1.925°C		
		LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (%)	A (%)	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (%)	A (%)	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (%)	A (%)	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (%)	A (%)	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (%)	A (%)	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (%)	A (%)
Ta-10W	L-B	112	119	-		35			28								10		
	L-D	70	77	6	24	41	11	25	28	19				11	14	84			
	L-R	53	65	20	16	26	30		25						13				
	B-B	112	119	-															
	B-D	70	77	5	24	27	13												
	B-R	50	60	30	21	26	30												
	M-E	124	131	2,5															
	M-E-R	61	67	27															
Ta-12,5W	L-R	63	71	23							16	23	30	12	15	55	7	9	52
Ta-10W-2,5Hf (T 222)	L-D	100	105	12	48	56	18	35	40	25	20	23	40						
	L-R	70	77	28	28	47	17	26	37	20	20	23	22	17	18	24	9	10	43
Ta-10W-2,5Mo	L-B										16	22							
	L-R	75	77	31				21	24	72	17	19	76	13	18	77	8	10	78

Voir référence (a) (page 93).

(Voir page suivante)

Alloy	State(a)	70°F			2200°F			2400°F			2700°F			3000°F			3500°F		
		YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)
Ta-8W-2Hf (T111L)	L-D	130	145	10	51	68	20	35	41	28	21	25	76	17	19	50	10	12	41
	L-R	80	90	29	28	50	25	33	38	36	24	32	30	11	15	48	11	13	34
	M-E	180	192	2.5															
	M-E-R	94	103	30															
Ta-8W-2Hf (T111M)	L-D	130	137	15	80	85	15	50	57	25	24	30	64	20	22	60			
	L-R													17	19	46			
Ta-5W-2.5Mo	L-B				40	53		30	40		20	30							
	L-R	100	107	31				24	27	75	18	22	85	13	18	120	8	10	120
Ta-10Hf-5W	L-R	132	135	16	38	60	40							15	19	66			
	L-R	100	110	25	40	50	10	34	40	50	20	24	36	17	20	40			
Ta-7.5V-30Nb	L-B				48	62	35	21	35	76									
	L-D	140	155	16	30	40	65												
	L-R	106	120	28	30	40	50	24	30	85	13	15	100	9	10	100		4	
Ta-8W-2.5Re (GE473)	L-R	91	107	24				24	34	70	21	27	54	17	20	49	11	14	32

(a) 1st index : L = sheet, B = forged or swaged bar, M = thin sheet ( $T \leq 0.012$  in).

2nd index : B = as rolled or as forged, D = stress-relieved, E = cold worked 90%,  
R = recrystallized.

## 7.2 Materials Advisory Board Targets

The Materials Advisory Board has laid down the following target figures for an advanced alloy:

*in optimum conditions* : Elongation at rupture at room temperature : 15%

Tensile properties (kpsi):

0.2% YS UTS

at 2400°F .. 30 .. 35

at 3000°F .. 15 .. 25

at 3300°F .. 10 .. 15

UTS unnotched/notched ratio at room  
temperature : 1.2

Ductile-to-brittle transition temperature : less  
than -320°F

Bend test at room temperature : 1 T (base metal)  
2 T (weld)

*in recrystallized conditions*: Elongation at rupture at room temperature : 20%

Tensile properties at 3500°F : 0.2% YS : 10 kpsi  
UTS : 15 kpsi

Alliage	Etat(a)	20°C			1.200°C			1.320°C			1.480°C			1.650°C			1.925°C		
		LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (%)	A (%)	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (%)	A (%)	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (%)	A (%)	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (%)	A (%)	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (%)	A (%)	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (%)	A (%)
Ta-8W-2Hf (T 111L)	L-D	91	103	10	36	47	20	25	29	28	15	18	76	12	13	50	7	8	41
	L-R	56	63	29	20	35	25	23	27	36	17	22	30	8	11	48	8	9	34
	M-E	125	134	2,5															
	M-E-R	66	72	30															
Ta-8W-2Hf (T 111M)	L-D	91	96	15	56	60	15	35	40	25	17	21	64	14	15	60			
	L-R													12	13	46			
Ta-5W-2,5Mo	L-B				28	37		21	28		14	21							
	L-R	70	75	31				17	19	75	13	15	85	9	13	120	6	7	120
Ta-10Hf-5W	L-R	92	95	16	27	42	40							11	13	66			
	L-R	70	77	25	28	35	10	24	28	50	14	17	36	12	14	40			
Ta-7,5V-30Nb	L-B				34	43	35	15	25	76									
	L-D	98	107	16	21	28	65												
Ta-8W-2,5Re (GE 473)	L-R	74	84	28	21	28	50	17	21	85	9	11	100	6	7	100		3	
	L-R	64	75	24				17	24	70	15	19	54	12	14	49	8	10	32

(a) 1er indice : L = laminé, B = barre, M = tôle mince  $e \leq 0,3$  mm.

2ème indice : B = brut de fabrication, D = restauré, R = recristallisé,

E = écroui à froid 90%.

## 7.2 Specifications du Materials Advisory Board

Le Materials Advisory Board a défini comme suit les buts à atteindre, pour un alliage avancé:

dans les conditions optima: Allongement de rupture à 20°C .... 15%

Caractéristiques en traction:

à 1.320°C .. LE = 21 kg/mm<sup>2</sup> R = 24,5 kg/mm<sup>2</sup>

à 1.650°C .. LE = 11 kg/mm<sup>2</sup> R = 17,5 kg/mm<sup>2</sup>

à 1.825°C .. LE = 7 kg/mm<sup>2</sup> R = 11 kg/mm<sup>2</sup>

R entaillée/R lisse = 1,2 à 20°C

Température de transition ductile-fragile  $\leq -195^\circ\text{C}$

Pliage à 20° : 1 T (métal de base)

2 T (métal soudé)

dans l'état recristallisé : Allongement de rupture à 20°C .... 20%

Caractéristiques en traction:

à 1.950°C .. LE = 7 kg/mm<sup>2</sup> R = 10,5 kg/mm<sup>2</sup>

### 7.3 Creep Properties

#### 7.3.1 Stress Rupture Data

(Estimated or mean values in kpsi)

Alloy	State <sup>(a)</sup>	2000°F		2400°F		2700°F		3000°F		3500°F	
		1h	10h	1h	10h	1h	10h	1h	10h	1h	10h
Ta-10W	L-D	53	46	30	23	20	14	13	9	4.3	
	L-R	50				20	14			7	
Ta-7.5V-30Nb											
Ta-5W-2.5Mo	L-R					18	11			6	3.5
Ta-8W-2Hf (T111L)	L-D			32	20						
	L-R			32	21						
Ta-8W-2Hf (T111M)	L-D			33	22						
Ta-10W-2.5Mo	L-R					21	17			8	5
Ta-10W-2.5Hf (T222)	L-R	65*	53*	41	34			15			
Ta-8W-2.5Re (GE473)	L-R									8	5

(a) 1st index : L = sheet, 2nd index : D = stress-relieved, R = recrystallized. \* at 2200°F.

#### 7.3.2 Creep Stress

The few results published so far relate to tests on laboratory produced specimens; only representative values can thus be given at present.

The following results are illustrative:

Alloy	State <sup>(a)</sup>	Temperature (°F)	Stress (psi)	Creep elongation (%)
Ta-10W	L-R	2800	3000	0.2% in 1 hour
		2000	43000	2% in 1 hour

(a) L-R = recrystallized sheet.



### 7.3 Caractéristiques de Fluage

#### 7.3.1 Rupture Différée

Valeurs moyennes ou estimées (en kg/mm<sup>2</sup>)

Alliage	Etat <sup>(a)</sup>	1.090°C		1.320°C		1.480°C		1.650°C		1.925°C	
		1h	10h	1h	10h	1h	10h	1h	10h	1h	10h
Ta-10W	L-D	37	32	21	16	14	10	9	6	3	
	L-R	35				14	10			5	
Ta-7, 5V-30Nb											
Ta-5W-2, 5Mo	L-R					13	8			4	2, 5
Ta-8W-2Hf (T 111L)	L-D			22	14						
	L-R			22	15						
Ta-8W-2Hf (T 111M)	L-D			23	15						
Ta-10W-2, 5Mo	L-R					15	12			5, 5	3, 5
Ta-10W-2, 5Hf (T 222) Ta-8W-2, 5Re (GE 473)	L-R	45*	37*	29	24			11			
	L-R									5, 6	3, 5

(a) 1er indice : L = laminé, 2ème indice : D = restauré, R = recristallisé. \* à 1200°C.

#### 7.3.2 Fluage

Le peu de résultats publiés jusqu'ici est relatif à des essais sur des échantillons produits en laboratoire. On ne peut donc donner pour l'instant de valeurs représentatives.

A titre indicatif, les résultats ci-dessous sont présentés:

Alliage	Etat <sup>(a)</sup>	Température (°C)	Contrainte (kg/mm <sup>2</sup> )	Allongement de fluage (%)
Ta-10W	L-R	1.540	2	0,2 en 1h
		1.090	30	2 en 1h

(a) L-R = laminé recristallisé.

#### 7.4 Young's Modulus (millions of psi)

Alloy	Temperature (°F)			
	70	2000	2500	3000
Ta-10W	28	15	10	6.5
Ta-8W-2Hf	28			
Ta-7.5V-30Nb	22			

#### 7.5 Stress-Relief and Recrystallization

As in the case of tantalum pure metal, the conditions appropriate to heat treatments for stress-relief and recrystallization depend very largely on how the metal has been produced, its degree of hot or cold work and its interstitial impurity content.

The following are the most commonly applied treatments:

Alloy	State (a)	Recrystallization treatment	Stress-relief treatment
Ta-10W	L	1h at 2600-2500°F	3h at 2250°F
	B	1h at 2750°F	1h at 2200°F
Ta-12.5W	L	1h at 2750-2900°F	1h at 2000-2400°F
Ta-10W-2.5Hf (T222)	L	1h at 3000°F	1h at 2000°F
Ta-10W-2.5Mo	L	1h at 2750-3100°F	1h at 2000-2400°F
Ta-8W-2Hf (T111M)	L	1h at 3000°F	3h at 2250°F or 1h at 2350°F
(T111L)	L	1h at 3000°F	1h at 2000°F
Ta-5W-2.5Mo	L	1h at 2550°F	1h at 2000°F
	B	1h at 2800°F	
Ta-7.5V-30Nb	L	1h at 2200-2350°F	½h at 1800-2020°F
GE-473	L	1h at 2750-2800°F	

(a) L = sheet, B = forged or swaged bar.

#### 7.6 Ductile-to-Brittle Transition Temperature

A great part of the interest of current tantalum alloys lies in the fact that their ductile-to-brittle transition temperatures are extremely low.

#### 7.4 Module d'Elasticité (kg/mm<sup>2</sup>)

Alliage	Température (°C)			
	20	1.090	1.370	1.650
Ta-10W	20.000	10.500	7.000	4.500
Ta-8W-2Hf	20.000			
Ta-7, 5V-30Nb	15.500			

#### 7.5 Restauration et Recristallisation

Comme dans le cas du tantale non allié, les conditions à appliquer pour les traitements thermiques de restauration ou de recristallisation dépendent fortement de l'historique de la fabrication du métal, de son degré d'écroutissage à chaud ou à froid, de sa teneur en impuretés interstitielles.

Les traitements appliqués le plus couramment sont les suivants:

Alliage	Etat <sup>(a)</sup>	Traitement de recristallisation	Traitement de détente-restauration
Ta-10W	L	1h à 1.430-1.370°C	3h à 1.225°C
	B	1h à 1.500°C	1h à 1.200°C
Ta-12, 5W	L	1h à 1.500-1.600°C	1h à 1.090-1.300°C
Ta-10W-2, 5Hf (T 222)	L	1h à 1.650°C	1h à 1.090°C
Ta-10W-2, 5Mo	L	1h à 1.500-1.700°C	1h à 1.090-1.300°C
Ta-8W-2Hf (T 111M)	L	1h à 1.650°C	3h à 1.225°C ou 1h à 1.300°C
(T 111L)	L	1h à 1.650°C	1h à 1.090°C
Ta-5W-2, 5Mo	L	1h à 1.400°C	1h à 1.090°C
	B	1h à 1.540°C	
Ta-7, 5V-30Nb	L	1h à 1.200-1.300°C	1/2h à 980-1.100°C
GE-473	L	1h à 1.500-1.600°C	

(a) L = laminé, B = barre.

#### 7.6 Transition Ductile-Fragile

Les alliages de tantale actuels présentent des températures de transition ductile-fragile extrêmement basses, et c'est ce qui constitue une grande partie de leur intérêt.

The following table shows a number of low-temperature properties:

Alloy	State <sup>(a)</sup>	Tensile properties <sup>(b)</sup>												Ductile-to-brittle transition temperature (°F)		
		-320°F				-420°F				-454°F				Tensile test		Bending test
		0.2% YS (kpsi)	UTS (%)	El. (%)	ε	0.2% YS (kpsi)	UTS (%)	El. (%)	ε	0.2% YS (kpsi)	UTS (%)	El. (%)	ε	un-notched	notched	
Ta-10W	L	170	180	8												
	B-D		207		80		240		70					<-420	<-420	
	B-R		150		75		170		62					<-420	<-390	
Ta-12.5W	L-R															<-320
Ta-10W-2.5Hf (T222)	L-R	176	183	28	51									<-320		
Ta-10W-2.5Mo	L-R													-150		<-320
Ta-8W-2Hf (T111L)	L-D	183	190	18							232	0.5	41	<-454		
	L-R	144	152	27							190	17		<-454		
Ta-8W-2Hf (T111M)	L-D	186	195	13	16									<-454		
Ta-8W-2.5Re	L-R													<-320		
Ta-5W-2.5Mo	L-R															<-320
Ta-10Hf-5W	L-R	158	160	6												
Ta-7.5V-30Nb Ta-8W-2.5Re (GE473)	L-R	142	156	28												<-320
	L-R	151	180	36												

(a) 1st index: L = sheet. B = bars. 2nd index: D = stress-relieved. R = recrystallized.

(b) ε = reduction of area.

## 8. CORROSION OF ALLOYS BY GASES, CHEMICALS AND LIQUID METALS

### 8.1 Resistance to Oxidation - General

As in the case of niobium, research has made it possible to evaluate the effects of various additives (but the studies have been less intensive).

Resistance to oxidation "per se" within a temperature range of 1800-2600°F:

Le tableau ci-après présente quelques caractéristiques à basse température:

Alliage	Etat <sup>(a)</sup>	Caractéristiques en traction <sup>(b)</sup>												T° de transition ductile-fragile (°C)		
		-195°C				-250°C				-269°C				Traction		Pliage
		LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (%)	A (%)	ε	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (%)	A (%)	ε	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (%)	A (%)	ε	lisse	entaillée	
Ta-10W	L	120	130	8												
	B-D		145	80		170		70						<-250	<-250	
	B-R		105	75		120		62						<-250	<-230	
Ta-12, 5W	L-R															<-195
Ta-10W-2, 5Hf (T 222)	L-R	123	128	28	51									<-195		
Ta-10W-2, 5Mo	L-R													-100		<-195
Ta-8W-2Hf (T 111L)	L-D	128	133	18						162	0,5	41		<-269		
	L-R	101	106	27						133	17			<-269		
Ta-8W-2Hf (T 111M)	L-D	130	136	13	16									<-269		
Ta-8W-2, 5Re	L-R													<-195		
Ta-5W-2, 5Mo	L-R															<-195
Ta-10Hf-5W	L-R	111	112	6												
Ta-7, 5V-30Nb	L-R	100	110	28												<-195
Ta-8W-2, 5Re (GE 473)	L-R	106	125	36												

(a) 1er indice: L = laminé. B = barre. 2ème indice : D = restauré. R = recristallisé.

(b) ε = striction.

## 8. CORROSION DES ALLIAGES PAR LES GAZ, PRODUITS CHIMIQUES ET METAUX FONDUS

### 8.1 Résistance à l'Oxydation - Généralités

Comme dans le cas du niobium, des études (moins intensives cependant) ont permis d'apprécier l'action de différents éléments d'addition:

Pour la résistance à l'oxydation proprement dite, dans la zone de températures 1.000-1.400°C:

Ti, Zr and Hf are the most effective;  
V and Nb are moderately effective at 1800-2200°F,  
Cr, Mo, W, Si, B, Fe, Ni, Y have very little effect.

Ternary combinations have no advantages.

In all cases, oxidation rates are not low enough to dispense with protective coatings.

*Resistance to contamination:*

Th, Si, Ti, Zr and Hf have some effect,  
W, V, Re and Mo have a very slight effect.

The oxidation rate of the alloy Ta-10W is about two-thirds that of pure tantalum metal.

## 8.2 Resistance to Chemicals

Little information concerning alloys is available. The addition of up to 20-30% titanium does not impair the corrosion resistance of tantalum in HNO<sub>3</sub> and HCl.

## 8.3 Resistance to Liquid Metals

The alloy Ta-8W-2Hf has approximately the same resistance to liquid metals as pure tantalum metal.

It is highly resistant to liquid caesium (100 hours at 2500°F).

## 9. FABRICATION

### 9.1 Welding

Alloy	Welding properties
Ta-10W	Good. Preferably in annealed state. Ductility much the same as that of the base metal.
Ta-12.5W	Good. Preferably in annealed state. Bend on 4T at 70°F. Yet transition temperature is raised.
Ta-10W-2.5Hf (T222)	Good. Ductile-to-brittle transition temperature <-240°F.
Ta-10W-2.5Mo	Poor. Weld brittle at room temperature, ductile at +400°F.
Ta-8W-2Hf	Good. Preferably under helium atmosphere. Ductility still good at -200°F (bend on 2T).

(Continued)

Ti, Zr, Hf ont l'action la plus efficace,  
 V, Nb ont une action modérée à 1.000-1.200°C,  
 Cr, Mo, W, Si, B, Fe, Ni, Y ont une très faible influence.

Des combinaisons ternaires n'apportent pas d'avantages.

Dans tous les cas, les vitesses d'oxydation ne sont pas suffisamment faibles pour éviter un revêtement protecteur.

*Pour la résistance à la contamination:*

Th, Si, Ti, Zr, Hf ont une certaine efficacité,  
 W, V, Re, Mo ont une action très faible.

La vitesse d'oxydation de l'alliage Ta-10W est environ les deux tiers de celle du tantale non allié.

## 8.2 Résistance aux Produits Chimiques

Peu d'informations sont disponibles pour les alliages. L'addition de titane jusqu'à 20-30% n'altère pas la résistance à la corrosion du tantale dans HNO<sub>3</sub> et HCl.

## 8.3 Résistance aux Métaux Fondus

L'alliage Ta-8W-2Hf a sensiblement la même résistance aux métaux fondus que le tantale non allié.

Il résiste très bien au césium fondu (100h-1.380°C).

## 9. MISE EN OEUVRE

### 9.1 Soudage

Alliage	Soudabilité
Ta-10W	Bonne. De préférence sur état recuit. Ductilité très voisine de celle du métal de base.
Ta-12,5W	Bonne. De préférence sur état recuit. Pliage à 4T à 20°C. Cependant, la température de transition est augmentée.
Ta-10W-2,5Hf (T 222)	Bonne. Température de transition ductile-fragile < -150°C.
Ta-10W-2,5Mo	Mauvaise. Soudure fragile à 20°C, ductile à +200°C.
Ta-8W-2Hf	Bonne. De préférence sous hélium. Ductilité encore très bonne à -130°C (pliage à 2T).

(Voir page suivante)

<i>Alloy</i>	<i>Welding properties</i>
Ta-8W-2.5Re	Good. Welds ductile at room temperature.
Ta-5W-2.5Mo	Fairly good. Welds remain ductile at room temperature.
Ta-10Hf-5W	Poor. Weld is brittle at room temperature.
Ta-7.5V-30Nb	Good.

The above considerations apply to TIG fusion arc welding (unless otherwise stated).

### 9.2 Brazing

Little research has been done in this field because the fusion welding properties of tantalum alloys are generally good.

The same brazing solders as are used for Nb have been envisaged, although their acceptable working temperatures do not accord with the working temperatures under consideration for tantalum alloys.

Promising brazing alloys may be found in the system: Nb + 10 to 30% V + 10 to 30% Ta.

It is proposed to use mixtures of alloys with relatively low melting points and powders, to form new alloys by diffusion and remelt at high temperatures ("diffusion sink technique"); hence, working temperatures would be improved. For example, for the brazing of the alloy Ta-10W:

<i>Brazing alloy</i>							<i>Melting point (°F)</i>	<i>Addition (powder)</i>	<i>Remelt temperature</i>
<i>Zr</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Fe</i>	<i>Si</i>	<i>Mo</i>	<i>Ta</i>			
43	25	32	7	2	15	10	2230	Mo or Nb + C or B Ta Ta or Mo Ta Mo	equal to or over 3400°F
	66	27					2700		
	69	29					2820		
28	47		1.5		25		3000		
	52	21.5					3020		

### 9.3 Forming

The alloys are prepared by double melting (arc or electron beam).



<i>Alliage</i>	<i>Soudabilité</i>
Ta-8W-2,5Re	Bonne. Soudures ductiles à température ambiante.
Ta-5W-2,5Mo	Assez bonne. Les soudures restent ductiles à 20°C.
Ta-10Hf-5W	Mauvaise. Soudure fragile à l'ambiante.
Ta-7,5V-30Nb	Bonne.

Les considérations précédentes s'appliquent au cas de soudage par fusion à l'arc TIG (sauf mention contraire).

## 9.2 Brasage

Peu d'études ont été effectuées dans ce domaine du fait de la soudabilité par fusion généralement bonne des alliages de tantale.

Les mêmes alliages que ceux utilisés pour le cas du Nb ont été envisagés, bien que leur température de service acceptable ne soit plus en harmonie avec les températures de service envisagées pour les alliages de tantale.

Des alliages de brasage prometteurs sont fournis par le système Nb + 10 à 30% V + 10 à 30% Ta.

On envisage d'utiliser des mélanges d'alliages fondant à température relativement basse et de poudre, pour former par diffusion des alliages refondant à haute température ("diffusion sink technique"), d'où des températures de service améliorées. Par exemple pour le brasage de l'alliage Ta-10W:

<i>Alliage de brasure</i>							<i>T° de fusion (°C)</i>	<i>Addition (poudre)</i>	<i>Température de refusion</i>
<i>Zr</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Fe</i>	<i>Si</i>	<i>Mo</i>	<i>Ta</i>			
43	25	32	7	2	15	10	1.215	Mo ou Nb + C ou B Ta Ta ou Mo Ta Mo	supérieure ou égale à 1.870°C
	66	27					1.480		
	69	29					1.550		
28	47	21,5		1,5		25	1.650		
	52						1.660		

## 9.3 Fabricabilité - Production

Les alliages sont préparés par double fusion (par bombardement électronique et/ou à l'arc).

<i>Alloy</i>	<i>Forming process</i>	<i>Product</i>
Ta-10W	Rough forging at 2200°F, then at 1500°F. Warm finishing (700-460°F) and cold working up to 90%. Sections have been extruded at 3200°F.	Sheet down to 0.02 in thick. Dimensions: 24 in x 72 in x 0.06 in thick. Strip - Foil - Bars - Wire.
Ta-12.5W	Forging at 2400-2600°F. Final rolling preferably warm (700°F).	Sheet up to 0.04 in thick. Bars - Wire.
Ta-10W-2.5Hf (T222)	Forging at 2600°F, followed by annealing at 3000°F. Rolling at 2000-2200°F and final warm or cold rolling.	Sheet - Bars.
Ta-10W-2.5Mo	Rough extrusion at 2600°F, followed by annealing at 3000°F and forging at 2200-2400°F. Final rolling preferably at 1025-800°F.	Sheet up to 0.04 in thick and 6 in wide. Bars.
Ta-8W-2Hf	Forging at 2400°F. Final rolling warm (1475-925°F) or cold. Moderate forming and spinning possible at R.T.	Sheet (18 in x 96 in down to 0.01 in thick). Strip - Foil - Bars - Wire (down to 0.06 in dia).
Ta-5W-2.5Mo	Rough extrusion at 2650°F, followed by annealing at 3000°F and forging at 2200-2400°F. Final rolling preferably at 1025-800°F.	Sheet (6 in wide, down to 0.04 in thick). Bars.
Ta-10Hf-5W	Extrusion at 3300-3800°F. Rolling at 1800-2200°F.	Sheet.
Ta-7.5V-30Nb*	Rough extrusion at 3300-3700°F followed by forging at 2200-2900°F. Hot rolling at 1800°F, then at 850°F. Final cold rolling up to 40%.	Sheet - Bars.

\* Selected for the Sheet Rolling Program of the U.S. Department of Defense.

<i>Alliage</i>	<i>Fabricabilité</i>	<i>Production (pilote)</i>
Ta-10W	Dégrossissage par forgeage à 1.200°C, puis à 820°C. Finition à tiède (370-260°C), puis à froid jusqu'à 90%. Des profilés ont été filés à 1.750°C.	Tôles jusqu'à e = 0,5 mm. Dimensions 600 x 1.800 en 1,5 mm d'ép. - Bande - Feuille mince - Barre - Fil.
Ta-12,5W	Forgeage à 1.300-1.400°C. Laminage final de préférence à tiède (370°C).	Tôle jusqu'à e = 1 mm. Barre - Fil.
Ta-10W-2,5Hf (T 222)	Forgeage à 1.300°C, suivi de recuit à 1.650°C. Puis laminage à 1.100-1.200°C et laminage final à tiède ou à froid.	Tôle - Barre.
Ta-10W-2,5Mo	Dégrossissage par filage à 1.450°C, suivi de recuit à 1.650°C, puis de forgeage à 1.200-1.300°C. Laminage final de préférence à 550-430°C.	Tôle jusqu'à e = 1 mm, largeur 150 mm - Barre.
Ta-8W-2Hf	Forgeage à 1.300°C. Laminage de finition à tiède (800-500°C), ou à froid. Des formages ou repoussages modérés peuvent être effectués à 20°C.	Tôle (450 x 2.400 jusqu'à e = 0,25). Bande - Feuille mince - Barre - Fil (jusqu'à Ø 1,5 mm).
Ta-5W-2,5Mo	Dégrossissage par filage à 1.450°C, suivi de recuit à 1.650°C, puis de forgeage à 1.200-1.300°C. Laminage final de préférence à 550-430°C.	Tôle jusqu'à e = 1 mm, largeur 150 mm - Barre.
Ta-10Hf-5W	Filage à 1.800-2.100°C. Laminage à 1.000-1.200°C.	Tôle.
Ta-7,5V-30Nb*	Dégrossissage par filage à 1.800-2.000°C suivi de forgeage à 1.200-1.300°C. Laminage à chaud à 1.000°C, puis à 450°C. Laminage final à froid jusqu'à 40%.	Tôle - Barre.

\* Sélectionné dans le Sheet Rolling Program du Department of Defense des Etats-Unis.

#### 9.4 Machining

The techniques recommended for niobium and pure tantalum metal should be used.

#### 9.5 Descaling

The same baths as those mentioned for niobium may be used: 20-35 HF + 0 to 13 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10-25 HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O (% by volume), at 70-140°F.

#### 9.4 Usinage

Les mêmes techniques que celles préconisées dans le cas du niobium ou tantale non alliés, sont à respecter.

#### 9.5 Décalaminage

On peut utiliser les mêmes bains que ceux prévus pour les alliages de niobium:  
20-35 HF + 0 à 13 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10-25 HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O (% en volume), (à 20-60°C).

## CHAPTER III - MOLYBDENUM AND MOLYBDENUM ALLOYS

### 1. PHYSICAL PROPERTIES OF MOLYBDENUM METAL

1.1 Atomic Number: 42 Atomic weight : 95.95 Group V. A.

#### 1.2 Crystal Structure

Body-centred cubic (no transformation point) lattice constant : 3.1468 Å at R.T. - atomic diameter : 2.795 Å.

#### 1.3 Density

0.369 lb/in<sup>3</sup>.

#### 1.4 Melting Point

4750°F.

#### 1.5 Vapour Pressure

Temp. (°F)	2900	3500	4000	4200	4600	5400	7200	8500	9400	10270
mmHg	$2.5 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-1}$	1	10	100	760

The evaporation rate in a vacuum of  $10^{-5}$  torr is:

Temperature (°F)	3000	4800	6600
Evaporation rate in (g/cm <sup>2</sup> s)	$5.3 \times 10^{-9}$	$5 \times 10^{-4}$	$7.7 \times 10^{-2}$

#### 1.6 Specific Heat

Temperature (°F)	70	1800	3600
Specific heat (Btu/lb °F)	0.059	0.080	0.11

### CHAPITRE III - MOLYBDENE ET ALLIAGES DE MOLYBDENE

#### 1. PROPRIETES PHYSIQUES DU MOLYBDENE NON ALLIE

1.1 Numéro Atomique: 42 Masse atomique : 95,95 Groupe VI A.

#### 1.2 Structure Cristalline

Cubique centré (pas de point de transformation) réseau : 3,1468 Å à 20° - diamètre atomique : 2,795 Å.

#### 1.3 Densité

10,22 g/cm<sup>3</sup>.

#### 1.4 Température de Fusion

2.610°C.

#### 1.5 Tension de Vapeur

Temp. (°C)	1.600	1.900	2.200	2.300	2.500	3.000	4.000	4.700	5.200	5.690
mmHg	$2,5 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-1}$	1	10	100	760

La vitesse d'évaporation dans un vide dynamique de 10<sup>-5</sup> torr est:

Température (°C)	1.630	2.630	3.630
Vitesse d'évaporation (g/cm <sup>2</sup> s)	$5,3 \times 10^{-9}$	$5 \times 10^{-4}$	$7,7 \times 10^{-2}$

#### 1.6 Chaleur Spécifique

Température (°C)	20	1.000	2.000
Chaleur spécifique (cal/g °C)	0,059	0,080	0,11

## 1.7 Thermal Conductivity

Temperature ( $^{\circ}\text{F}$ )	70	2000	3000
(Btu ft/h ft <sup>2</sup> $^{\circ}\text{F}$ )	82	63	41

## 1.8 Thermal Expansion

Temperature ( $^{\circ}\text{F}$ )	70	1800	2700	3600
(microin/in $^{\circ}\text{F}$ )	2.8	3.0	3.45	3.95

The general formula is :  $L_t = L_{70} (1 + 2,8 \times 10^{-6} \times T + 3,25 \times 10^{-10} T^2)$  (T in  $^{\circ}\text{F}$ )

## 1.9 Electrical Resistivity

Temperature ( $^{\circ}\text{F}$ )	70	1800	3600	4500
Resistivity (microhm-cm)	5.2	32	65	80

Superconductivity first appears at 1.5  $^{\circ}\text{K}$  for extra pure metal.

## 1.10 Absorption Cross-Section (Thermal Neutrons)

2.5 barns/atom.

## 1.11 Spectral Emissivity

Total emissivity in relation to black body:

Temperature ( $^{\circ}\text{F}$ )	900	1800	3600
Emissivity	0.08	0.13	0.24



### 1.7 Conductibilité Thermique

Température (°C)	20	1.100	1.600
Conductibilité thermique (cal/°C cm s)	0,35	0,26	0,17

### 1.8 Coefficient de Dilatation Linéaire

Température (°C)	20	1.000	1.500	2.000
$\alpha \times 10^6$ moyen de 20° à la température considérée/°C	5,1	5,5	6,2	7,1

La formule générale est :  $L_T = L_{20} (1 + 5 \times 10^{-6} \times T + 10,5 \times 10^{-10} T^2)$  (T en °C).

### 1.9 Résistivité Electrique

Température (°C)	20	1.000	2.000	2.500
Résistivité (microhms-cm)	5,2	32	65	80

La supraconductivité apparaît à 1,5 °K pour du métal extra-pur.

### 1.10 Section de Capture (Neutrons Thermiques)

2,5 barns/atome.

### 1.11 Coefficient d'Emissivité

Emissivité totale par rapport au corps noir -

Température (°C)	500	1.000	2.000
Emissivité	0,08	0,13	0,24

## 2. MECHANICAL PROPERTIES OF MOLYBDENUM METAL

### 2.1 Typical Analyses

The impurity contents of commercial molybdenum products (in ppm) are:

	<i>Powder metallurgy</i>	<i>Arc melted</i>	<i>Electron beam melted</i>
Oxygen	30-100	20-100	<50
Nitrogen	10-50	10-20	<20
Hydrogen	5-10	1-10	1
Carbon	50-100	100-400 <sup>(a)</sup>	<30
Iron	50-200	50-100	<10
Nickel	50-100	10-100	<10
Silicon	50-100	50-100	
Chromium	20-50	20-40	<10
Tin	20-50	20-40	

(a) added before melting

### 2.2 Tensile Properties at High Temperatures (Mean values)

<i>State</i> <sup>(a)</sup>	70°F				2000°F				2600°F		3000°F		
	0.2% YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	ε (%)	0.2% YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	ε (%)	UTS kpsi	El. (%)	0.2% YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)
P-C-D	94	164	8			40							
T-C-D	100	106	16						11		6	9	
B-C-D	90	96	20	60	28	34	26				4	6	35
B-C-R	57	70	40	35	10	20	40						
P-F-D	70	90	4										
T-F-D	90	100	13		15	25	25		10	65	—	6	40
B-F-D	80	90	20		40	43	20				6	9	30
T-F-R	62	72	40		13	25	50		10	65	—	6	40
as drawn wire 0.02 in dia.		140	20										
0.004 in dia.		155	10										
0.002 in dia.		190	8										

(a) P = plate

T = sheet (< 0.2 in thick)

B = forged or swaged bar

C = arc-cast

F = powder

metallurgy

D = stress-relieved

R = recrystallized

ε = reduction in area

## 2. PROPRIETES MECANIQUES DU MOLYBDENE NON ALLIE

### 2.1 Analyses Courantes

Les teneurs en impuretés des demi-produits commerciaux en molybdène sont (en ppm);

	<i>Métallurgie des poudres</i>	<i>Fusion à l'arc</i>	<i>Fusion par bombardement électronique</i>
Oxygène	30-100	20-100	<50
Azote	10-50	10-20	<20
Hydrogène	5-10	1-10	1
Carbone	50-100	100-400 <sup>(a)</sup>	<30
Fer	50-200	50-100	<10
Nickel	50-100	10-100	<10
Silicium	50-100	50-100	
Chrome	20-50	20-40	<10
Etain	20-50	20-40	

(a) ajouté avant fusion

### 2.2 Caractéristiques Mécaniques en Traction à Haute Température (Valeurs moyennes)

<i>Etat(a)</i>	20°C				1.090°C				1.430°C		1.650°C		
	<i>LE</i> (kg/mm <sup>2</sup> )	<i>R</i> (kg/mm <sup>2</sup> )	<i>A</i> (%)	<i>ε</i> (%)	<i>LE</i> (kg/mm <sup>2</sup> )	<i>R</i> (kg/mm <sup>2</sup> )	<i>A</i> (%)	<i>ε</i> (%)	<i>R</i> (kg/mm <sup>2</sup> )	<i>A</i> (%)	<i>LE</i> (kg/mm <sup>2</sup> )	<i>R</i> (kg/mm <sup>2</sup> )	<i>A</i> (%)
P-C-D	66	73	8			28							
T-C-D	70	74	16						8		4	6	
B-C-D	56	68	20	60	20	24	26				3	4	35
B-C-R	40	49	40	35	7	14	40						
P-F-D	49	63	4										
T-F-D	63	70	13		11	18	25		7	65	-	4	40
B-F-D	56	63	20		28	30	20				4	6	30
T-F-R	43	50	40		9	18	50		7	65	-	4	40
Fil brut Ø 0,5mm		98	20										
Ø 0,1		107	10										
Ø 0,05		133	8										

(a) P = tôles épaisses  
T = tôles (ép. ≤ 5 mm)  
B = barres forgées

C = coulé à l'arc  
F = métallurgie des  
poudres

D = recuit de détente  
R = recristallisé  
ε = striction

### 2.3 Tensile Properties at Low Temperatures. Ductile-to-Brittle Transition

The ductile-to-brittle transition effect assumes extreme importance for molybdenum, because the transition temperature for this metal is round about room temperature or rather higher.

The transition temperature depends largely on:

the content of impurities, especially interstitials;

the method of fabrication and all factors (working temperature, degree of reduction) used during processing;

the final state (stress-relieved, recrystallized), structure and grain-size;

the kind of stress applied (tensile, bending, impact), rate of test, type of test (notched or unnotched);

Figure 1 gives the general position of molybdenum compared with the other refractory metals.

The following tables show the influence of interstitial impurities:

- in tensile test on unnotched test-bar: (cast and fabricated)

Oxygen (ppm)	Transition temperature (°F)	Nitrogen (ppm)	Transition temperature (°F)	Carbon (ppm)	Transition temperature (°F)
<1*	-450				
<5	-110	<5	-110	<5	-110
10	-75	8	-75	30	-40
20	+320	14	-40	60	-20
60	+390	37	+100	80	+15
		330	+280	100	+30
				200	+100
				240	+120

\* Electron beam zone refined metal.

### 2.3 Caractéristiques en Traction à Basse Temperature. Transition Ductile-Fragile

Le phénomène de transition ductile-fragile prend une extrême importance dans le cas du molybdène, du fait que pour ce métal la température de transition se situe au voisinage de la température ambiante, ou est supérieure à celle-ci.

Cette température de transition dépend fortement:

de la teneur en impuretés, particulièrement interstitielles;

du mode de transformation et de tous les facteurs (température de travail - degré de réduction) ayant joué au cours de cette transformation;

de l'état final (restauré - recristallisé), de la structure, de la grosseur du grain;

du mode de sollicitation (traction, pliage, impact) de la vitesse d'essai, du type d'essai (entaille ou non).

La Figure 1 donne la position générale du molybdène par rapport aux autres métaux refractaires.

Les tableaux ci-après montrent l'influence des impuretés interstitielles:

- en essai de traction sur éprouvette lisse: (métal coulé transformé)

Oxygène (ppm)	T° de transition (°C)	Azote (ppm)	T° de transition (°C)	Carbone (ppm)	T° de transition (°C)
<1*	-268				
<5	-80	<5	-80	<5	-80
10	-60	8	-60	30	-40
20	+160	14	-40	60	-30
60	+200	37	+40	80	-10
		330	+140	100	0
				200	+40
				240	+50

(a) métal de fusion de zone par bombardement électronique.

- bend test: (fabricated arc-cast metal)

Oxygen (ppm)	Transition temperature (°F)	Nitrogen (ppm)	Transition temperature (°F)	Carbon (ppm)	Transition temperature (°F)
<5	-150	<5	-150	<5	-150
10	+210	25	+30	20	-150
15	+390	40	+100	50	-10
		50	+120	100	+70
		100	+210	200	+120
		200	+260	300	+140
		300	+300		

The mean low-temperature tensile properties are:

State <sup>(a)</sup>	70°F				30°F		0°F		-95°F	
	0.2% YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	ε (%)	UTS (kpsi)	ε (%)	UTS (kpsi)	ε (%)	UTS (kpsi)	ε (%)
P-C-D	96	104	8							
T-C-D	100	106	16	40	114	20	117	5	156	0
		114	10	10	120	5	128	0	120	0
B-C-D	90	96	30	60	114	55	126	30	160	5
		128	35	35	156	2	114	0	83	0
B-C-R	57	70	40	35	74	15	85	0		0
		66	0	0	57	0	50	0		0
P-F-D	70	90	4							
T-F-D	90	100	13							
B-F-D	80	90	20							

l = unnotched specimen, e = notched specimen.

(a) P = plate

T = sheet (< 0.2 in thick)

B = forged bars

C = arc-cast

F = powder

metallurgy

D = stress-relieved

R = recrystallized

- en essai de pliage: (Métal coulé transformé)

Oxygène (ppm)	T° de transition (°C)	Azote (ppm)	T° de transition (°C)	Carbone (ppm)	T° de transition (°C)
<5	-100	<5	-100	<5	-100
10	+100	25	0	20	-100
15	+200	40	+40	50	-25
		50	+50	100	+20
		100	+100	200	+50
		200	+130	300	+60
		300	+150		

Les caractéristiques moyennes à basse température en traction sont les suivantes:

Etat <sup>(a)</sup>	20°C				0°C		-20°C		-70°C		
	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R	A (%)	ε (%)	R (kg/mm <sup>2</sup> )	ε (%)	R (kg/mm <sup>2</sup> )	ε (%)	R (kg/mm <sup>2</sup> )	ε (%)	
P-C-D	66	73	8								
T-C-D	{ l e	70	74	16	40	80	20	82	5	110	0
			80		10	84	5	90	0	84	0
B-C-D	{ l e	56	68	30	60	80	55	88	30	112	5
			90		35	110	2	80	0	58	0
B-C-R	{ l e	40	49	40	35	52	15	60	0		0
			46		0	40	0	35	0		0
P-F-D		49	63	4							
T-F-D		63	70	13							
B-F-D		56	63	20							

l = éprouvette lisse, e = éprouvette entaillée.

(a) P = tôles épaisses

T = tôles (ép. ≤ 5mm)

B = barres forgées

C = coulé à l'arc

F = métallurgie des  
poudres

D = recuit de détente

R = recristallisé

The influence of the final state is shown below (tensile test on bars fabricated from metal of the composition:  $O_2$ : 5 ppm;  $N_2$ : 10 ppm;  $H_2$ : 1 ppm; C: 300 ppm):

		Transition temperature (°F)	
		Unnotched specimen	Notched specimen
	coarse grain (13 mils) medium grain (6 mils) fine grain (1 mil)		
Recrystallized		+430	+600
		+350	+570
		+90	+400
As hot-worked	25%	+160	+400
	70%	-10	+340
Stress-relieved		-60	+310

Under bend test, the transition temperatures are:

thick sheet : +70 to +300°F    thin sheet : +60 to +100°F (bend on 1 T).

Under impact test, the transition temperature is: +700 to +800°F.

Figure 3 shows the influence of the type of test for recrystallized metal (source: Climax Molybdenum Co.).

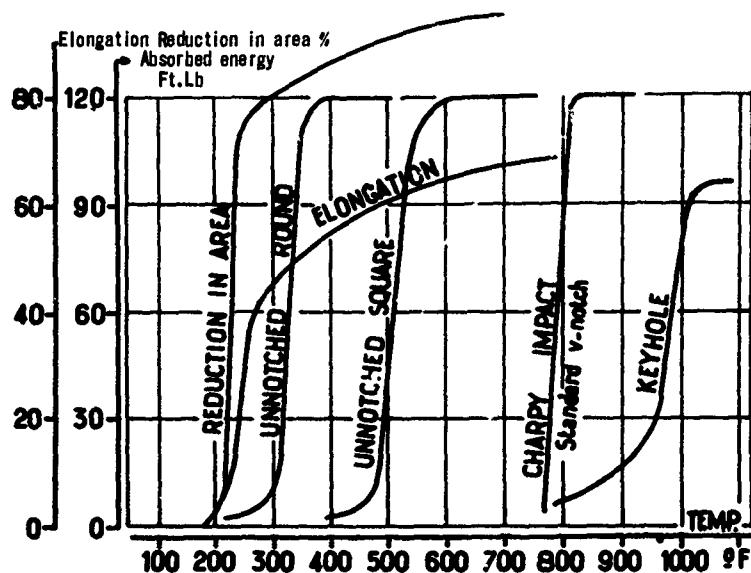


Fig.3 Recrystallized molybdenum - Effect of type of test on the transition temperature.



L'influence de l'état final est la suivante (essai de traction sur barre obtenue à partir de métal coulé -  $O_2 = 5 \text{ ppm}$  -  $N_2 = 10 \text{ ppm}$  -  $H_2 = 1 \text{ ppm}$  -  $C = 300 \text{ ppm}$ ):

		Température de transition (°C)	
		Eprouvette lisse	Eprouvette entaillée
Recristallisé	Gros grain (320 $\mu$ )	+220	+320
	Grain moyen (160 $\mu$ )	+180	+300
	Grain fin (20 $\mu$ )	+30	+200
Brut de travail à chaud	25%	+70	+200
	70%	-25	+170
Restauré		-50	+150

En pliage, les températures de transition sont:

tôle épaisse : +20 +150°C      tôle mince : +15 +40°C (pliage sur 1 T).

En essai par choc, la température de transition est de: +370 +430°C

La Figure 3 ci-après montre l'influence du type d'essai dans le cas d'un métal recristallisé (d'après Climax Molybdenum):

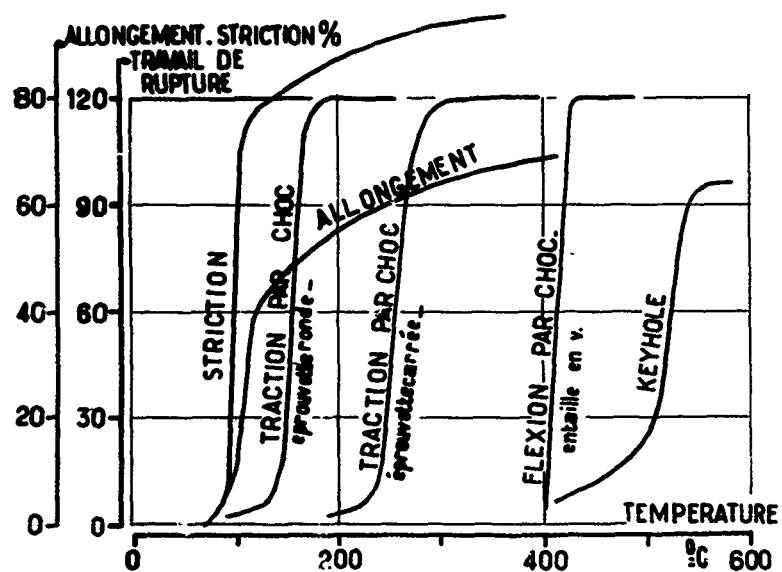


Fig.3 Molybdène - Influence du mode d'essai sur la température de transition. (Métal recristallisé)

## 2.4 Hardness

For arc-cast and fabricated metal bars, the Vickers numbers are:

Temperature (°F)	-400	+70	1500	2000	2800	3200
Annealed state	400	200-280	125	30	50	20
Recrystallized state	400	180-200		50	30	20

Roughly speaking, the ultimate tensile stress and the Vickers hardness number may be related by the formula:

$$\text{UTS (psi)} = \text{HVN} \times 400$$

## 2.5 Young's Modulus (Mean values)

Temp. (°F)		-150	+70	2000	2400	3000
E (10 <sup>6</sup> psi)	Cast, forged, stress-relieved	48	46	30	20	8.3
	Sintered, forged, stress-relieved		47	27	-	7.2

## 2.6 Fatigue Strength

			<i>f at 10<sup>8</sup> cycles</i>	
			-100°F	+70°F
Rotative beam test	Cast, forged, stress-relieved	unnotched		80 kpsi
		notched		38 kpsi
	Sintered, forged, stress-relieved	unnotched		76 kpsi
		notched		56 kpsi
Alternative bending	Sintered, rolled, stress-relieved	unnotched	69 kpsi	43 kpsi

(a) endurance ratio  $f/\text{UTS} = 0.81$ .

(b) endurance ratio  $f/\text{UTS} = 0.74$ .

The ratio  $f/\text{UTS}$  remains fairly constant up to 1150°F.

## 2.4 Dureté

Sur barre de métal coulé transformé, la dureté Vickers est:

Température (°C)	-240	20	800	1.090	1.540	1.760
Etat restauré	400	200-280	125	80	50	20
Etat recristallisé	400	180-200		50	30	20

On peut grossièrement relier la charge de rupture en traction et la dureté Vickers par la formule:

$$R \text{ (kg/mm}^2\text{)} = HV \times 0,28$$

## 2.5 Module d'Elasticité Statique en Traction (Valeurs moyennes)

T° (°C)		-100	20	1.090	1.320	1.650
E (kg/mm <sup>2</sup> )	Coulé - forgé - restauré	33.600	32.000	21.000	14.000	5.800
	Fritté - forgé - restauré		32.000	19.000	-	5.000

## 2.6 Résistance à la Fatigue

			f à 10 <sup>8</sup> alternances (kg/mm <sup>2</sup> )	
			-75°C	20°C
Flexion rotative	Coulé - forgé - restauré	lisse entaillé		56 <sup>(a)</sup> 27
	Fritté - forgé - restauré	lisse entaillé		53 <sup>(b)</sup> 39
Flexion alternée	Fritté - laminé - restauré	lisse	48	30

(a) rapport d'endurance f/R = 0,81.

(b) rapport d'endurance f/R = 0,74.

Le rapport f/R reste assez constant jusqu'à 600°C.

## 2.7 Creep Properties

### 2.7.1 Stress-Rupture Data

State <sup>(a)</sup>	Stresses (kpsi)									
	2000°F			2200°F	2700°F	3000°F		3700°F	4000°F	4400°F
	1h	10h	100h	1h	1h	1h	10h	1h	1h	1h
T-C-D				10	6	3.5	3	1.1	0.6	0.4
T-C-R	14	11	9							
B-C-D	30	17	13			7				
B-C-R	15	11	9							
B-F-D						6	4			
T-F-D									1	

(a) T = sheet (< 0.2 in thick)  
B = forged bars

C = arc-cast  
F = powder  
metallurgy

D = stress-relieved  
R = recrystallized

### 2.7.2 Creep Stress

Temperature (°F)	State <sup>(a)</sup>	Stress (Kpsi)				
		0.5%/1h	0.5%/10h	0.5%/100h	5%/1h	5%/10h
2000	B-C-D	21	14	11		
	B-C-R				11	9
3000	T-C-D	6				

(a) T = sheet (< 0.2 in thick)  
B = forged bars

C = arc-cast

D = stress-relieved  
R = recrystallized

## 2.8 Effects of Impurities

As has already been seen in Section 2.3, the impurity most harmful to ductility is oxygen. Nitrogen has less ill effect. The action of carbon alone, up to 0.1%, on ultimate tensile strength and elongation is not very marked, but the 0.2% yield strength is increased by 25%. In fact, the addition of carbon as a deoxidiser is an essential and necessary feature of arc-melted molybdenum.

Additions of 0.2 to 0.6% of rare earths (Ce, La, Gd, or Yb) or yttrium reduce the hardness of cast Mo by 20-30 points, probably by the capture of oxygen or nitrogen.

Hydrogen appears to have no effect.

## 2.7 Résistance au Fluage

### 2.7.1 Rupture Différée

Etat <sup>(a)</sup>	Contraintes (kg/mm <sup>2</sup> )									
	1.090°C			1.200	1.480°C	1.650°C		2.000°C	2.200°C	2.400°C
	1h	10h	100h	1h	1h	1h	10h	1h	1h	1h
T-C-D				7	4,2	2,4		0,8	0,4	0,3
T-C-R	10	8	6							
B-C-D	21	12	9			5				
B-C-R	11	8	6							
B-F-D						4	3			
T-F-D									0,7	

(a) T = tôles (ép. ≤ 5 mm)

B = barres forgées

C = coulé à l'arc

F = métallurgie des  
poudres

D = recuit de détente

R = recristallisé

### 2.7.2 Fluage

Température (°C)	Etat <sup>(a)</sup>	Contraintes (kg/mm <sup>2</sup> )				
		0,5%/1h	0,5%/10h	0,5%/100h	5%/1h	5%/10h
1.090	B-C-D B-C-R	15	10	8		
1.650	T-C-D	4			8	6

(a) T = tôles (ép. ≤ 5 mm)

B = barres forgées

C = coulé à l'arc

D = recuit de détente

R = recristallisé

## 2.8 Influence des Impuretés

Comme il a déjà vu au Section 2.3, l'impureté la plus nocive pour la ductilité est l'oxygène. L'azote est moins néfaste. L'action du carbone seul, jusqu'à 0,1%, est très peu marquée sur la charge de rupture et l'allongement, la limite élastique à 0,2% étant augmentée de 25%. En fait, l'addition de carbone en tant que désoxydant est une caractéristique essentielle et nécessaire du molybdène fondu à l'arc.

Des additions de 0,2 à 0,6% de terres rares (Ce, La, Gd, Yb) ou d'yttrium, réduisent de 20 à 30 points la dureté du Mo coulé, probablement par effet de captage de l'oxygène et de l'azote.

L'effet de l'hydrogène apparaît comme nul.

## 2.9 Cold-Working - Stress-Relief - Recrystallization

### 2.9.1 Cold-Working

Molybdenum cannot normally be hardened by cold-working because its initial ductility is too low. It is possible, however, to obtain a certain amount of reduction by cold rolling, by working on metal which has been very thoroughly hot-rolled.

### 2.9.2 Stress-Relief

The usual stress-relief treatments are:

15 min to 1h at 1650 - 1850°F.

As the metal has generally been worked by hot rolling below the recrystallization temperature ("hot-cold working") the figures for mechanical properties and ductility will depend upon the duration and temperature of the stress-relief treatment:

For example, on cast, extruded and hot rolled metal:

State	0.2% YS (kpsi)	UTS	El. (%)	ε (%)	HVN
As rolled	100	102	32	61	255
As rolled + 1h at 1700°F	—	91	39	59	—
As rolled + 1h at 1900°F	85	90	41	66	—
As rolled + 1h at 2100°F <sup>(a)</sup>	54	73	53	64	187
As rolled + 1h at 2200°F <sup>(a)</sup>	50	73	55	55	—

(a) partial recrystallization

### 2.9.3 Recrystallization

The recrystallization temperature is between 2100 and 2800°F. It depends on the fabrication process and the degree of reduction at medium temperatures:

Duration of treatment	Temperature (°F) for full recrystallization of bars rolled at									
	2200°F					3000°F				
	Degree of reduction (%)					Degree of reduction (%)				
	11	16	31	56	90	10	19	30	57	90
1 min	3300	2960	2740	2700	2500	3300	3000	2920	3060	3200
10 min	3100	2900	2640	2600	2200	3100	2900	2880	3000	3000
1h	2880	2700	2500	2520	2100	3060	2880	2600	2800	2800

2.9 Ecouissage - Restauration - Recristallisation

2.9.1 Ecouissage

Le molybdène ne peut être en principe durci par écouissage à froid par suite de sa trop faible ductilité initiale. On peut cependant obtenir par laminage à froid un certain degré de réduction en opérant sur métal très fortement corroyé à chaud.

2.9.2 Restauration

Les traitements habituels de restauration sont:

0,25h à 1h à 900 - 1.010°C.

Les métal ayant en général été écroui par laminage à chaud à une température inférieure à la température de recristallisation ("hot-cold working") on obtiendra un niveau de caractéristiques et de ductilité fonction de la durée et de la température du traitement thermique de restauration.

Par exemple, pour un métal coulé laminé:

Etat	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (%)	A (%)	ε (%)	HVN
Brut de laminage	70	71	32	61	225
Brut de laminage + 1h à 930°	-	64	39	59	-
Brut de laminage + 1h à 1.040°	60	63	41	66	-
Brut de laminage + 1h à 1.150°(a)	38	51	53	64	187
Brut de laminage + 1h à 1.200°(a)	35	51	55	55	-

(a) recristallisé partiellement

2.9.3 Recristallisation

La température de recristallisation est comprise entre 1.150 et 1.540°C. Elle dépend de nombreux facteurs, et en particulier du schéma de transformation et du degré de réduction opérée à tiède:

Températures de traitement	Température de recristallisation complète (°C) pour des barres laminées à									
	1.200°C					1.650°C				
	Degré de réduction (%)					Degré de réduction (%)				
	11	16	31	56	90	10	19	30	57	90
1 min	1.820	1.630	1.500	1.480	1.370	1.820	1.650	1.600	1.680	1.760
10 min	1.700	1.590	1.450	1.430	1.200	1.700	1.590	1.580	1.650	1.650
1h	1.580	1.480	1.370	1.380	1.150	1.680	1.580	1.430	1.540	1.540

Temperature for full recrystallization in 1 hour for bars rolled at 1800 or 2000°F:

Degree of reduction (%)	5	10	20	50	80
Recrystallization temperature (°F)	3260	3000	2640	2200	2160

The presence of a stress (piece in use) may considerably lower the recrystallization temperature:

Stress (psi)		0	2000	4000	5000
Recrystallization temperature (°F) for	50%	2960	2820	2780	2760
	80%	2980	2870	2820	2800
	100%	3060	2920	2870	-

A purer metal (particularly one with fewer interstitials) has a lower recrystallization temperature for example: commercial quality electron beam melted molybdenum, extruded and rolled, showed a recrystallization temperature (1 hour) of 1500°F.

Finally, recrystallization appreciably increases the brittleness of the metal and raises its ductile-to-brittle transition temperature (see Section 2.3). But it will be noted that metal recrystallized at high temperature (3700°F) under high vacuum conditions may have good plastic qualities owing to the evaporation of impurities.

### 3. CORROSION BY GASES, CHEMICALS AND LIQUID METALS

#### 3.1 Resistance to Oxidation

Molybdenum begins to oxidise in air at 490°F and oxidation becomes relatively rapid above 1550°F. The oxide has a melting point of 1460°F, but already begins to sublime at 1300°F, thus exposing the metal to continuous attack.

The oxidation rate in air at 1825°F is about 1400-2000 mg/cm<sup>2</sup> h (see Figure 2). The rate increases with air pressure and falls when the pressure falls, particularly when the partial pressure of the oxygen falls in the corrosive gaseous mixture. For instance, the oxidation rate at 2075°F at an altitude of 17000ft is 100 times slower than at ground level under atmospheric pressure. Similarly, the oxidation rate is lower in reducing gases, such as combustion gases. In such gases it is possible to obtain a life of roughly 100 hours at 2600°F.



Température de recristallisation complète en 1h pour des barres laminées à 980 ou 1.090°C):

D° de reduction (%)	5	10	20	50	80
T° de recristallisation (°C)	1.790	1.650	1.450	1.200	1.180

La présence d'une contrainte (pièce en service) peut abaisser notablement la température de recristallisation:

Contrainte (kg/mm <sup>2</sup> )	0	1,4	2,8	3,5
Température de				
recristallisation à				
50%	1.620	1.550	1.530	1.510
80%	1.630	1.575	1.550	1.540
100%	1.680	1.600	1.575	-

Un métal plus pur (particulièrement en interstitiels) a une température de recristallisation plus basse: un molybdène commercial fondu par bombardement électronique, filé, laminé, a présenté une température de recristallisation (1h) de 820°C.

Enfin, la recristallisation accroît notablement la fragilité du métal et sa température de transition ductile-fragile (voir Section 2.3). On remarquera cependant que le métal recristallisé à haute température (2.000°C) et sous vide poussé, peut présenter une bonne plasticité du fait de l'évaporation des impuretés.

### 3. CORROSION PAR LES GAZ - PRODUITS CHIMIQUES ET METAUX LIQUIDES

#### 3.1 Résistance à l'Oxydation

Le molybdène commence à s'oxyder dans l'air dès 250°C et la réaction d'oxydation devient relativement rapide au-dessus de 850°C. L'oxyde a un point de fusion de 795°C, mais commence déjà à se sublimer dès 700°C, exposant ainsi le métal à une attaque continue.

La vitesse d'oxydation dans l'air à 1.000°C est de l'ordre de 1.400-2.000 mg/cm<sup>2</sup> h (voir Fig.2). Cette vitesse augmente avec la vitesse de l'air; elle diminue lorsque la pression diminue, et en particulier lorsque la pression partielle de l'oxygène dans le mélange gazeux corrosif diminue; par exemple, la vitesse d'oxydation à 1.138°C à une altitude de 55.000 m est 100 fois plus faible que celle obtenue au sol à la pression atmosphérique. De même, la vitesse d'oxydation est plus faible dans des gaz réducteurs tels que les gaz de combustion. Dans de tels gaz, on peut obtenir une vie de l'ordre de 100h à 1.430°C.

The very low solid solubility of oxygen in Mo, on the other hand, makes internal contamination practically non-existent.

In water vapour, oxidation is observed from 850°F upwards.

### 3.2 Resistance to Various Chemicals

Molybdenum is highly resistant to: ammonia, nitrogen (up to 2200°F), carbon dioxide (up to 925°F), cold aqua regia, salts of Bi or Cd, sodium chloride (up to 700°F), cold concentrated hydrochloric acid, cold hydrofluoric acid, hydrogen, iodine, lead nitrate, phosphorus, cold potassium or sodium hydroxide, sulphur (up to 750°F) and cold dilute sulphuric acid.

### 3.3 Resistance to Liquid Metals

Li : good at 1825°F. A few problems of mass transfer in presence of iron, but the resistance of arc-melted metal is said to be poor.

Na : very good at 1825-2200°F. Mass transfer in presence of Ni.

K : under dynamic test, resistance at 1750°F and 1825°F is very good and distinctly better than that of Ta, Nb or W. At 1825°F, loss of weight is 7 mg/cm<sup>2</sup> per day (10 times less than Nb). K (or Na) impurities, and especially oxygen have a pronounced deleterious effect.

Bi : very good at 1825°F.

Ru : no damage at 1725°F.

Cs : very good at 1300 and 1600°F. Solution-type attack to varying degrees, at 1725 and 2500°F. From the point of view of resistance to this metal, Mo is the least interesting of the four refractory metals.

Sn : Slight local corrosion at 1170°F. Pronounced solution effect at 525-1800°F; severe corrosion at 2750°F.

## 4. FABRICATION

### 4.1 Welding

For TIG welding, which must be done under argon or helium atmosphere and under extreme conditions of cleanliness (both metal and gases), metal prepared by powder metallurgy generally produces cracks and porosity; Melted metal gives sound welds but they remain relatively brittle because the melted zone is rather coarse-grained. The addition of C or Ti to the metal acts as a deoxidiser and grain-refiner, and makes the welds rather less brittle.

Welding by forging and ultrasonic welding (which is, however, of limited scope) enable non-recrystallized joins to be obtained and thus reduce brittleness.

La très faible solubilité solide de l'oxygène dans Mo rend par contre pratiquement inexistante la contamination interne.

Dans la vapeur d'eau, on note une oxydation à partir de 450°C.

### 3.2 Résistance à Différents Agents Chimiques

Le molybdène résiste bien à: ammoniaque, azote (jusqu'à 1.200°C), gaz carbonique (jusqu'à 500°C), eau régale froide, sels de Bi ou de Cd, chlorure de sodium (jusqu'à 370°C), acide chlorhydrique concentré froid, acide fluorhydrique froid, hydrogène, iode, nitrate de plomb, phosphore, potasse froide, soude froide, soufre (jusqu'à 440°C), acide sulfurique dilué froid.

### 3.3 Résistance aux Métaux Fondus

Li : bonne à 1.000°C. Quelques problèmes de transfert de masse en présence de fer; on signale cependant que la tenue du métal fondu à l'arc est mauvaise.

Na : très bonne à 1.000-1.200°C. Transfert de masse en présence de Ni.

K : en essai dynamique, la tenue à 950 et 1.000°C est très bonne, et nettement supérieure à celle de Ta, Nb ou W. A 1.000°C, la perte de poids est 7 mg/cm<sup>2</sup>/j (10 fois moins que Nb). Les impuretés de K (ou Na) et spécialement oxygène, ont un effet néfaste marqué.

Bi : très bonne à 1.000°C.

Ru : pas d'attaque à 780°C.

Cs : très bonne à 700 et 870°C. Dissolution plus ou moins prononcée à 980 et 1.370°C. Vis-à-vis de ce métal, Mo est le moins intéressant des quatre métaux réfractaires.

Sn : légère corrosion locale à 630°C. Effet de solution prononcée à 830°C-1.000°C; sévère corrosion à 1.500°C.

## 4. MISE EN OEUVRE

### 4.1 Soudage

Dans le cas de soudure TIG, qui doit être opérée sous argon ou hélium dans des conditions extrêmes de propreté (aussi bien pour les gaz que pour le métal), le métal préparé par métallurgie des poudres conduit en général à des criques et à des porosités; le métal fondu permet d'obtenir des soudures saines, mais qui restent relativement fragiles du fait de la zone fondue à grain assez grossier. L'addition de C ou Ti dans le métal joue comme désoxydant et affinant et procure quelque ductilité dans les soudures.

Des méthodes de soudage par forgeage ou par ultra-sons (mais de portée limitée) permettent d'obtenir des zones de liaison non recristallisées, donc de réduire la fragilité.

Electron beam welding makes it possible to work with a very narrow superheated area; it is therefore expected to produce better results than TIG welding.

(Brazing - see Section 9.2).

#### 4.2 Forming

Preliminary hot extrusion (at 2700-3600°F) is necessary before forging in the case of cast ingots but not with sintered metal.

Forging on cast and extruded bars or on sintered ingots is done at 2100-2600°F. Forging or hot-rolling sequences should be such as to give at least 50% reduction between reheatings. As the section is gradually reduced, working temperatures are lowered (to 1700-1500°F) and the degree of reduction between reheatings is raised to 90%.

It is not recommended, or even possible, to form the metal at room temperature, except for very thin sheet or wire which has received a high degree of reduction. For preference, spinning, shearing, bending, shaping, and cup-drawing should be done at the following temperatures:

Thickness of diameter (in)	0.04	0.08	0.16	0.32
Temperature of forming (°F)	400	600	1000	1800

As the thermal conductivity of the metal is relatively high, arrangements must be made to keep the metal hot throughout working: resistance heating, heated dies, etc. should be used.

#### 4.3 Machining

For machining, considering the fact that molybdenum is not a particularly hard metal but that its cuttings are relatively abrasive, high-speed steel or non-brittle carbide tools will be used. The work is generally done without lubrication but it is necessary to avoid sharp shocks which might produce cracks in the metal.

Owing to the low coefficient of expansion of the metal as compared with the tools, all overheating should be avoided in operations such as drilling.

Le soudage par bombardement électronique procure la possibilité d'obtenir une zone surchauffée de largeur très limitée; on peut donc en attendre une meilleure efficacité que le soudage TIG.

(Brasage - voir Section 9.2).

#### 4.2 Mise en Forme

Un filage préalable (à 1.500-2.000°C) est nécessaire avant forgeage dans le cas des lingots coulés.

Le forgeage sur barres coulées filées ou sur lingots frittés est opéré à 1.150-1.400°C. Les séquences de forgeage ou de laminage à chaud doivent être telles que l'on obtienne au moins 50% de réduction entre réchauffages. Au fur et à mesure que la section est réduite, les températures de travail sont réduites (jusqu'à 930-820°C) et le degré de réduction entre réchauffages augmenté jusqu'à 90%.

Il n'est pas recommandé ou possible de déformer le métal à température ambiante, sauf pour le cas de tôles ou fils très minces fortement corroyés. De préférence, les opérations de repoussage, cisailage, pliage, formage, emboutissage, doivent être effectuées aux températures ci-dessous:

<i>Epaisseur ou diamètre (mm)</i>	1	2	4	8
Température de mise en oeuvre (°C)	200	320	540	1.000

La conductibilité thermique du métal étant relativement élevée, il faut prévoir les moyens nécessaires pour maintenir le métal chaud durant toute l'opération, moyens tels que réchauffage par résistance, matrices chauffées, etc.

#### 4.3 Usinage

Pour l'usinage, considérant que le molybdène n'est pas un métal spécialement dur, mais que les copeaux sont relativement abrasifs, on utilisera des outils en acier rapide ou en carbures non fragiles. On opère en général sans lubrifiant, mais il faut éviter tout effort trop brutal amenant des criques dans le métal.

Du fait du faible coefficient de dilatation du métal par rapport à celui des outils, il y a lieu d'éviter toute surchauffe dans des opérations telles que le perçage.

## 5. MOLYBDENUM ALLOYS

### 5.1 General

As with niobium, research on the subject of molybdenum-base alloys has been more specifically directed towards:

#### 5.1.1 *Improvement of Resistance to Oxidation*

Although no solution worthy of interest has been offered to date, see Section 8.1.

#### 5.1.2 *Improvement of Recrystallization Temperature*

The recrystallization temperature of molybdenum is relatively low. The following metals have been placed in decreasing order of effectiveness for raising the recrystallization temperature:

Zr - Hf - Ti - Nb - Al,

V - W have little appreciable effect,

Co - Cr - Ni lower the recrystallization temperature.

#### 5.1.3 *Improvement of Mechanical Properties at High Temperature*

Attempts have been made to improve the mechanical properties of molybdenum at high temperatures without impairing fabricability. Apart from the fact that all Mo alloys are generally used in the stress-relieved state (and thus hardened by the residual effect of cold-working), two lines are traditionally followed:

**5.1.3.1 Dispersion Strengthening.** After the manner of the old alloy Mo-0.5 Ti, by combining the action of additives such as Ti, Zr, Nb, Hf, Y and Th on the one hand and O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, C and B on the other. This technique is extremely effective but unfortunately the ductile-to-brittle transition temperature is unchanged, or is even raised.

The elements which have been shown to be most effective are Ti and Zr, combined with C, N<sub>2</sub> and B to form the corresponding carbides, nitrides\* and borides.

It seems that this dispersion strengthening effect can be controlled and directed by solid solution and ageing heat treatments: this is obviously the subject of intensive investigation. For example, an alloy Mo-1.25, Ti-0.25, Zr-0.15C (TZC) gives the following variations, which are due to pre-precipitation of carbides (principally Mo<sub>2</sub>C and especially TiC) under tension:

---

\* Nitride of Ti is stable up to at least 2700°F. But, in practice, the addition of N<sub>2</sub> is more difficult than the addition of C.

## 5. ALLIAGES DE MOLYBDENE

### 5.1 Généralités

Comme dans le cas du niobium, les recherches d'alliages à base de molybdène ont plus spécialement été orientées vers:

5.1.1 *Amélioration de la résistance à l'oxydation*, sans qu'une solution digne d'intérêt ait été présentée jusqu'à ce jour (voir cependant Section 8.1);

5.1.2 *Amélioration de la température de recristallisation* (relativement basse pour le Mo). Par ordre d'efficacité décroissante pour augmenter la température de recristallisation, on note:

Zr - Hf - Ti - Nb - Al

V - W ont une action peu sensible

Co - Cr - Ni abaissent la température de recristallisation.

5.1.3 *Amélioration des caractéristiques mécaniques à chaud*, sans trop nuire à la fabricabilité. Indépendamment du fait que tous les alliages de Mo sont en principe utilisés dans l'état restauré (donc durcis par effet rémanent d'écrouissage), deux voies ont été classiquement suivies:

5.1.3.1 *Le durcissement par phase dispersée*, l'image du vieil alliage Mo-0,5 Ti, en combinant l'action d'additions telles que Ti, Zr, Nb, Hf, Y, Th, d'une part, O, N, C, B, d'autre part. Cette technique est extrêmement efficace, mais malheureusement la température de transition ductile-fragile n'est pas changée, sinon augmentée.

Les éléments qui sont apparus les plus efficaces sont Ti, Zr, d'une part, C, N<sub>2</sub> et B d'autre part, formant les carbures, nitrures\* ou borures correspondants.

Cet effet de durcissement par dispersion semble pouvoir être maîtrisé et dirigé par des traitements thermiques de mise en solution et revenu, phénomène qui fait évidemment l'objet d'investigations intenses. Par exemple, pour un alliage Mo-1,25Ti-0,25Zr-0,15C (TZC), on obtient les variations suivantes, dues à des pré-precipitations sous tension de carbures (principalement Mo<sub>2</sub>C, et surtout TiC):

---

\* Le nitrure de Ti est stable jusqu'à au moins 1.500°C. Mais, en pratique, l'addition de N<sub>2</sub> est plus difficile que celle de C.

Heat Treatment	Subsequent final swaging	UTS (kpsi)		Stress for rupture in 100h at 2200°F (kpsi)	Comments
		at 70°F	at 2200°F		
1h/3000°F	yes	120	54	32	Normal state as produced R.T. Ductility reduced at R.T. Recrystallization temperature is increased from 3200 to 3400°F. normal recrystallized state
5h/3500°F	yes	-	-	38	
5h/3700°F	yes	120	78	50	
5h/3700°F + 16h/2700°F	yes	123	76	48	
1h/3300°F	no	91	54	-	
5h/3500°F	no	-	-	45	
5h/3700°F	no	62	63	55	
5h/3700°F + 16h/2700°F	no	83	52	33	

"True" hot-working (i.e. above recrystallization temperature) of alloys such as TZC or TZM (Mo-0.5Ti-0.08Zr-0.04C) also produces a noteworthy improvement of high-temperature properties by the effect of initial soaking. It will therefore be immediately seen that the fabrication history of the metal (particularly the working temperatures) will have a considerable effect on the properties of the final product.

The alloy Mo-0.5Ti+C (MTC) appears relatively insensitive to heat treatments.

Taking the alloy Mo-X-C (where X is Ti, Zr or Hf), in order to obtain the theoretically best reaction, the ratio of the X and C contents must be that best suited to the formation of the carbide XC, otherwise it will produce the carbide Mo<sub>2</sub>C, the particles of which are coarser and more soluble, and hence less effective. In practice, it is taken that the X/C ratio should be about 1.7 to 2.5 times its theoretical value. Moreover, the carbon content cannot be increased without excessive brittleness and 0.2% carbon is considered to be the maximum.

Artificial insoluble dispersion strengthening (addition of TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> or ZrC by powder metallurgy techniques) is the subject of numerous research projects, but has not so far given any conclusive results.

**5.1.3.2 Solid solution strengthening.** This approach has been taken up more recently.

Elements such as W, Ta, Nb, V, Ti and Cr form almost total solid solutions with Mo. The solubility of Fe, Al and, especially, Ni, Si and Co is more limited.



Traitement	Swaging ultérieur final	Charge de rup- ture (kg/mm <sup>2</sup> ) à 20°C      à 1.200°C		Contrainte de rupture en 100h à 1.200°C (kg/mm <sup>2</sup> )	Remarques
1h/1.650°C	oui	84	38	22,4	Etat normal de product. Diminution de la duc- tilité à 20°. La t° de recristallisation passe de 1.760 à 1.870°C. état normal recristal.
5h/1.925°C	oui	—	—	26,5	
5h/2.060°C	oui	84	55	35	
5h/2.060°C	oui	86	53	33,6	
+ 16h/1.500°C					
1h/1.790°C	non	64	38	—	
5h/1.925°C	non	—	—	31,5	
5h/2.060°C	non	43	44	38,5	
5h/2.060°C	non	58	36	23	
+ 16h/1.500°C					

-Le travail à chaud "véritable" (à savoir au-dessus de la température de recristallisation) des alliages tels que TZC ou TZM (Mo-0,5Ti-0,08Zr-0,04C) provoque également une amélioration notable des caractéristiques à chaud, par effet de mise en solution initiale. On peut donc immédiatement noter que l'historique de la fabrication (et en particulier les températures de travail) auront une répercussion considérable sur les caractéristiques du produit final.

L'alliage Mo-0,5Ti+C (MTC) apparaît relativement insensible aux traitements thermiques.

Si l'on considère l'alliage Mo-X-C (X étant Ti, Zr, Hf), pour obtenir théoriquement la meilleure réaction, il faut que le rapport des teneurs X/C corresponde au mieux à la formation du carbure XC, sinon on obtiendra le carbure Mo<sub>2</sub>C, dont les particules sont plus grossières et plus solubles, donc moins efficaces. En pratique, on admet que le rapport X/C doit être de l'ordre de 1,7 à 2,5 fois sa valeur théorique. D'autre part, on ne peut accroître trop fortement la teneur en carbone, sans obtenir une excessive fragilité et on considère que 0,2% de C est un maximum.

Quant au durcissement par phase dispersée insoluble artificielle (addition de TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZrC, par des techniques de métallurgie des poudres), il fait l'objet de nombreuses recherches, mais n'a pas donné jusqu'ici de résultats très probants.

5.1.3.2 *Le durcissement par solution solide.* Cette solution a été envisagée plus récemment.

Les éléments tels que W, Ta, Nb, V, Ti, Cr, forment des solutions solides quasi totales avec Mo. La solubilité de Fe, Al, et surtout Ni, Si, Co, est plus limitée.

From the point of view of increasing ultimate tensile strength at high temperatures, it may be noted that:

Co - Zr - Hf - Ti are extremely effective,

Nb - Al are active,

V has some slight action,

W has very little action.

Yet all the elements mentioned, except Ti, Nb and W, seem to increase the brittleness of the metal considerably without changing its recrystallization temperature very much. But the study of the various elements involved in the solid solution effect is not yet very complete.

That is why, so far, only solid solution hardening by W has been considered in practice (Ti and Nb are used in dispersion hardening).

*Rhenium* is worthy of special mention. It is very largely soluble in Mo (46% at 2200°F - 59% at the eutectic temperature of 4550°F). The major effects of the addition of Re are: considerable increase in hardness and mechanical properties at high temperatures - improvement in fabricability and ductile-to-brittle transition temperature - does not become brittle after recrystallization.

Effect of Re on ductile-to-brittle transition temperature in bending test on recrystallized metal:

Re (%)	0	10	20	30	40	46	50
Transition temperature (°F)	+140	+30	-40	-110	-200	-290	<-420

Many investigations have been conducted to try to explain this unexpected effect. The improvement of ductility at low temperatures is accompanied by considerable twin-crystal formation and elimination of the yield point. It is also thought that rhenium reduces the solubility of the interstitials and of oxygen in particular, which reduces the pinning of dislocations. Rhenium also seems to reduce the "wettability" of the grain boundaries by oxide phases.

But the scarcity and very high price of rhenium have prevented its use for constructional alloys. That is why a great deal of research is being done to find metals or groups of metals which would produce an equivalent effect.

Du point de vue de l'augmentation de la charge de rupture en traction à chaud, on peut noter que:

Co - Zr - Hf - Ti, sont extrêmement efficaces

Nb - Al sont actifs

V a une action assez faible

W a très peu d'action.

Cependant, tous les éléments cités, sauf Ti, Nb et W, semblent accroître considérablement la fragilité du métal et changent peu sa température de recristallisation. L'étude de l'influence des différents éléments entrant en solution solide n'est cependant pas encore très complète.

C'est pourquoi, jusqu'à présent, seul le durcissement par solution solide par W a été considéré pratiquement (Ti - Nb jouant par ailleurs un rôle de durcissement par dispersion).

Le rhénium doit faire l'objet d'une mention particulière. Il entre largement en solution dans Mo (46% à 1.200°C - 59% à la température eutectique de 2.505°C). Les effets majeurs de l'addition de Re sont: accroissement notable de la dureté et des caractéristiques mécaniques à chaud - amélioration de la fabricabilité et de la température de transition ductile-fragile - pas de fragilisation après recristallisation:

Effet de Re sur la température de transition ductile-fragile en pliage sur métal recristallisé:

Re (%)	0	10	20	30	40	46	50
T <sup>o</sup> de transition (°C)	+60	0	-40	-80	-130	-180	<-250

Cet effet inattendu a fait l'objet de nombreuses investigations en vue de l'expliquer. L'amélioration de la ductilité à basse température est accompagnée d'un effet de mûclage très important, avec élimination du pic de limite élastique (yield point). On pense en outre que le rhénium réduit la solubilité des interstitiels, et particulièrement de l'oxygène, d'où un moindre effet de blocage des dislocations. Il semble également que le rhénium réduit la mouillabilité des joints de grains par les phases oxydes.

Mais la rareté et le prix très élevé de ce métal ne permettent pas jusqu'à présent d'envisager son utilisation pour des alliages de construction. C'est pourquoi de nombreuses recherches sont effectuées pour trouver des métaux ou des groupements de métaux ayant un effet équivalent.

5.1.4 *Improvement of welding properties.* More specifically the properties of the welds have been studied in order:

To reduce tendency to cracking, deoxidising elements added to improve the fabricability of the metal have been found effective; these include C, Ti and Zr (as for the improvement of mechanical properties at high temperatures). The addition of Al also appears interesting but it must be limited to 0.2-0.3% owing to the formation of a eutectic with a low melting point. The addition of B has given irregular results (boron carbide is probably formed).

To reduce porosity (due to liberation of the oxide) it is also essential to add deoxidisers to form non-volatile oxides or nitrides, such as Ti or Zr. C and Al are not favourable from this point of view unless they have fully completed their action in the previous phase of consolidation.

To reduce grain size in the weld, the most effective elements are Ti (> 0.5%), Zr, Nb, Al (> 1%). But Nb forms a low-melting-point oxide and leads to cracking. Aluminium must be limited to 0.2-0.3% for the reasons given above and is less effective at such low contents.

The favourable additives are therefore Ti (> 0.5%), Zr (0.5%), C, Al (0.2%), which are practically the same as those recommended for improving mechanical properties at high temperatures.

## 6. PHYSICAL PROPERTIES OF SOME ALLOYS

The majority of molybdenum alloys are prepared by vacuum arc melting. Efforts are being made by some organisations (Sylvania) to produce certain alloys (MTC, TZM, MoW) by powder metallurgy. For equivalent final composition and structure, the mechanical properties of cast and sintered alloys are very similar.

### 6.1 Composition of Principal Alloys

The following table gives the composition of the principal molybdenum alloys:

Principal producer	Designation	Ti	Zr	C	W	Ta	Nb	Others
Climax Fansteel Universal Cyclop Sylvania <sup>(a)</sup>	MTC	0.5		0.03				
Climax Universal Cyclop Sylvania <sup>(a)</sup>	TZM	0.5	0.08	0.04				
Fansteel	Fan 42	0.5	0.08	0.04				

(a) Produced by powder metallurgy

(Continued)

5.1.4 Amélioration de la soudabilité. De façon plus précise des éléments d'addition ont été utilisés:

Pour améliorer la criquabilité, on a noté l'efficacité des éléments désoxydants ajoutés pour améliorer la fabricabilité du métal, tels que C, Ti, Zr (ce qui rejoint également l'amélioration des caractéristiques mécaniques à chaud). L'addition d'Al apparaît également intéressante, mais doit être limitée à 0,2-0,3% du fait de la formation d'un eutectique à bas point de fusion. L'addition de B a donné des résultats irréguliers (il y a probablement formation de carbure de bore);

Pour réduire les porosités (dues au dégagement de l'oxyde) il est également essentiel d'ajouter les désoxydants formant des oxydes ou nitrures non volatils, tels que Ti ou Zr. C et Al ne sont pas favorables de ce point de vue s'ils n'ont pas accompli totalement leur rôle dans la phase antérieure de consolidation.

Pour réduire la taille du grain dans la soudure, les éléments efficaces sont Ti ( $\geq 0,5\%$ ) Zr, Nb, Al ( $> 1\%$ ). Mais Nb forme un oxyde à bas point de fusion, d'où criquabilité. Quant à l'aluminium, il doit être limité à 0,2-0,3% pour les raisons indiquées plus haut, et il est moins efficace à de telles teneurs.

Les éléments d'addition favorables restent donc Ti ( $\geq 0,5\%$ ), Zr (0,5%) C, Al (0,2%), ce qui rejoint pratiquement ceux définis pour améliorer les caractéristiques mécaniques à haute température.

## 6. PROPRIETES PHYSIQUES DES PRINCIPAUX ALLIAGES

La majorité des alliages de molybdène est élaborée par fusion à l'arc sous vide. Cependant, des efforts sont faits par quelques organisations (Sylvania) pour réaliser certains alliages (MTC, TZM, MoW) par métallurgie des poudres. A composition et structure finales équivalentes, les caractéristiques mécaniques des alliages coulés ou frittés sont très voisines.

### 6.1 Composition des Principaux Alliages

Le tableau ci-après donne la composition des principaux alliages de molybdène:

Producteur principal	Désignation	Ti	Zr	C	W	Ta	Nb	Autres
Climax Fansteel Universal Cyclop Sylvania <sup>(a)</sup>	MTC	0,5		0,03				
Climax Universal Cyclop Sylvania <sup>(a)</sup>	TZM	0,5	0,08	0,04				
Fansteel	Fan 42	0,5	0,08	0,04				

(a) Production par métallurgie des poudres

(Voir page suivante)

Principal producer	Designation	Ti	Zr	C	W	Ta	Nb	Others
Climax	Mod. TZM	0.5	0.2	0.07			1.6	
Climax	TZC	1.2	0.25	0.15				
General Electric								
Climax	Mod. TZC	1.3	0.3	0.3			1.5	
Climax	-		0.05	0.03				
Climax	-		0.5	0.05				
Climax	-			0.05				
Climax	WZM		0.1	0.05	25			
Climax	-			0.03	30			
Sylvania <sup>(a)</sup>								
Climax	-			0.01	50			
Sylvania <sup>(a)</sup>								
General Electric	MTZ		1.2	0.07				

(a) Produced by powder metallurgy.

## 6.2 Physical Properties

Alloy	Density (lb/in <sup>3</sup> )	Melting point (°F)	Thermal conductivity at R.T. (Btu ft/h ft <sup>2</sup> °F)	Coeff. of thermal expansion at R.T. (microin/in °F)	Specific heat at R.T. (Btu/lb °F)	Electrical resistivity at R.T. (microhm-cm)
Cast MTC	0.367	4730	68.2 <sup>(b)</sup>	3.06 <sup>(a)</sup>	0.066	5.1
Cast TZM	0.367	4730				
TZC	0.363		52	2.90		
0.05 Zr		4730				
0.5 Zr	0.368	4730				
1.5 Nb	0.368					
WZM	0.418	5055				8
30W	0.43	5160				
50W	0.483	5450				

(a) 3.4 at (mean) from R.T. to 1830°F. (b) 58 at 1830°F.

### Superconductivity:

Mo + 25 Re : 9.8°K in zero field strength - 0°K for H = 16 kgauss

Mo + 50 Re : 9.3°K in zero field strength - 4.2°K for H = 30 kgauss

Mo + 60 Tc : 15°K in zero field strength - 1.3°K for H = 40 kgauss

compound MoN : 12°K in zero field strength,

compound Mo<sub>3</sub>Re : 10.5°K in zero field strength,

compound MoC : 7.9°K in zero field strength.

Producteur principal	Désignation	Ti	Zr	C	W	Ta	Nb	Autres
Climax	TZM mod.	0,5	0,2	0,07			1,6	
Climax	TZC	1,2	0,25	0,15				
General Electric								
Climax	TZC mod.	1,3	0,3	0,3				
Climax	-		0,05	0,03				
Climax	-		0,5	0,05				
Climax	-			0,05			1,5	
Climax	WZM		0,1	0,05	25			
Climax	-			0,03	30			
Sylvania (a)								
Climax	-			0,01	50			
Sylvania (a)								
General Electric	MTZ		1,2	0,07				

(a) Production par métallurgie des poudres.

## 6.2 Propriétés Physiques de Quelques Alliages

Alliage	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	T° de fusion (°C)	Conductibilité thermique à 20°C (cal/s °C cm)	Coefficient de dilatation à 20° (× 10 <sup>6</sup> /°C)	Chaleur spécifique à 20°C (cal/g °C)	Résistivité électrique à 20°C (microhm-cm)
MTC coulé	10,2	2.610	0,35 <sup>(b)</sup>	5,5 <sup>(a)</sup>	0,066	5,1
TZM coulé	10,2	2.610			0,06	
TZC	10,1		0,215	5,2		
0,05 Zr		2.610				
0,5 Zr	10,2	2.610				
1,5 Nb	10,2					
WZM	11,3	2.780				
30W	11,5	2.835				8
50W	12,9	3.000				

(a) 6,10 de 20 à 1.000°C. (b) 0,24 à 1.000°C.

### Supraconductivité:

Mo + 25 Re : 9,8°K dans un champ nul, 0°K pour H = 16 kgauss

Mo + 50 Re : 9,3°K dans un champ nul, 4,2°K pour H = 30 kgauss

Mo + 60 Tc : 15°K dans un champ nul, 1,3°K pour H = 40 kgauss

composé MoN: 12°K dans un champ nul,

composé Mo<sub>3</sub>Re : 10,5°K dans un champ nul,

composé MoC : 7,9°K dans un champ nul.

## 7. MECHANICAL PROPERTIES OF SOME ALLOYS

7.1 Tensile Properties at High Temperatures  
(Mean values)

Alloy	State <sup>(a)</sup>	70°F			2000°F			2200°F			2400°F			2600°F		
		0.2% YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	0.2% YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%) (b)	0.2% YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%) (b)	0.2% YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%) (b)	0.2% YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%) (b)
MTC	P-C-D g	95	106	6												
	p	100	110	8												
	T-C-D g	120	130	10												
	p	116	125	8-20	70	80	5				10	20	30			
	T-F-D	140	150	7	62	78	10	38	56	10	21	28	20			
	B-C-D g	80	90	12												
	p	107	115	25	53	60	17				9	18	60			
	T-C-R p	72	78	35	14	30	20				9	17	30	10	13	14
	T-F-R	68	80	32							14	20	50			
	B-C-R p	68	78	34	13	25	26							10	13	22
TZM	T-C-D g	102	122	10												
	p	120	140	20	63	70	15	41	50	8		40	13	9*	14*	60*
	T-F-D p	113	128	12				50	57	10						
	B-C-D g	90	107	20	63	72	17				41	50	30			
	p	120	128	27		80	21		62	25		52	30			
	T-C-R	68	72	35		35					10	21	30			
	B-C-R p	77	80	32		35	45		30	55		21	70			
TZC	T-C-D	104	112	20	50	57	10	40	50	11		40	15		25	25
TZC* (mod)	B-C-D	104	145	23		100	12		76	12	41	62	26			
	B-C-R	57	84	8							17	55	36			
0.05 Zr (+ C)	T-C-D	114	126	13	35	46	20	30	38	25	17	23	28			
	B-C-D	110	126	30	54	70	14				20	25	25			
	T-C-R	63	78	36	17	30	50	14	23	55	10	17	60			
	B-C-R	60	76	23							13	20	60			
0.5 Zr (+ C)	T-C-D	93	114	20	54	60	8	43	50	10	21	34	28			
	B-C-D	90	114	25							30	35	22			
	T-C-R		83			40			30			21				
	B-C-R	63	84	48							11	23	80			
MZC	B-C-D			26												

for references (page 145).

(Continued)



## 7. CARACTERISTIQUES MECANQUES DES PRINCIPAUX ALLIAGES

### 7.1 Caractéristiques Mécaniques en Traction à Chaud (Valeurs moyennes)

Alliage	Etat <sup>(a)</sup>	20°C			1.090°C			1.200°C			1.320°C			1.430°C		
		LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (kg/mm <sup>2</sup> )	A(%) (b)	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (kg/mm <sup>2</sup> )	A(%) (b)	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (kg/mm <sup>2</sup> )	A(%) (b)	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (kg/mm <sup>2</sup> )	A(%) (b)	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (kg/mm <sup>2</sup> )	A(%) (b)
MTC	P-C-D g	67	74	6												
	p	70	77	8												
	T-C-D g	84	91	10												
	p	81	88	8-20	49	55	5				7	14	30			
	T-F-D	98	105	7	43	55	10	27	39	10	15	20	20			
	B-C-D g	56	63	12												
	p	75	80	25	37	42	17				6	13	60			
	T-C-R p	50	55	35	10	21	20				6	12	30	7	9	14
	T-F-R	47	56	32							10	14	50			
	B-C-R p	47	55	34	9	18	26							7	9	22
TZM	T-C-D g	71	85	10												
	p	84	98	20	44	49	15	29	35	8		28	13	6*	10*	60*
	T-F-D p	79	90	12				35	40	10						
	B-C-D g	63	75	20	44	50	17				29	35	30			
	p	84	90	27		56	21		43	25		36	30			
	T-C-R	47	50	35		25					7	15	30			
	B-C-R p	54	56	32		25	45		21	55		15	70			
TZC	T-C-D	73	78	20	35	40	10	28	35	11		28	15		18	25
TZC mod.	E-C-D	73	100	23		70	12		53	12	29	43	26			
	B-C-R	40	59	8							12	39	36			
0,05 Zr (+ C)	T-C-D	80	88	13	25	32	20	21	27	25	12	16	28			
	B-C-D	77	88	30	38	49	14				14	18	25			
	T-C-R	44	55	36	12	21	50	10	16	55	7	12	60			
	B-C-R	42	53	23							9	14	60			
0,5 Zr (+ C)	T-C-D	65	80	20	38	42	8	30	35	10	15	24	28			
	B-C-D	63	80	25							21	25	22			
	T-C-R		58			28			21			15				
	B-C-R	44	59	48							8	16	80			
MZC	B-C-D			26												

voir références (page 145).

(Voir page suivante)

Alloy	State <sup>(a)</sup>	70°F			2000°F			2200°F			2400°F			2600°F		
		0.2% YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	0.2% YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%) (b)	0.2% YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%) (b)	0.2% YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%) (b)	0.2% YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%) (b)
1.5 Nb	T-C-D	120	140	7	46	72	8									
	B-C-D	107	127	4							14	23	75			
	T-C-R	80	93	30		42	25					21	64			
	B-C-R	54	87	34							11	21	30			
WZM	T-C-D	128	145	8												
	B-C-D	130	145	30								72	22			
	T-C-R	80	100	40												
	B-C-R	90	95	27							17	25	50			
30W	B-C-D g	76	91	10												
	p	107	122	22		57	25									
	B-C-R	70	83	12		28	80									
50W	B-C-D	133	145	14	46	80	26	20	50	37						
	B-C-R	-	96	-	15	40	55	14	25	75						

g = low amount of "cold work", p = high amount of "cold work"

\* at 3000°F

(a) P = plate

C = arc-cast

D = stress-relieved

T = sheet (< 0.2 in thick)

F = powder metallurgy

R = recrystallized

(b) forged bars.

## 7.2 Materials Advisory Board Targets

The target figures laid down by the Materials Advisory Board are:

	Moderate strength readily fabricable alloy	High strength alloy
<i>In optima conditions</i>		
Elongation at +70°F	10	2
Tensile properties (Kpsi) at	2000°F, YS = 60, UTS = 75	2400°F, YS = 60, UTS = 75
	2400°F, YS = 35, UTS = 50	3000°F, YS = 15, UTS = 25
Recrystallization temperature (1h)	2600°F	3200°F
Notched/unnotched UTS ratio	1 at 70°F	1 at 210°F
Ductile-to-brittle transition temperature (bend on 4T)	-40°F	+75°F
Bending at +70°F { base metal	1 T	4 T
weld	4 T	-
<i>In recrystallized condition</i>		
Elongation at 70°F (%)	10	2

Alliage	Etat <sup>(a)</sup>	20°C			1.090°C			1.200°C			1.320°C			1.430°C		
		LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (b)	A(%) (b)	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (b)	A(%) (b)	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (b)	A(%) (b)	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (b)	A(%) (b)	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (b)	A(%) (b)
1,5 Nb	T-C-D	84	98	7	32	50	8									
	B-C-D	75	89	4							10	16	75			
	T-C-R	56	65	30		29	25					15	64			
	B-C-R	38	61	34							8	15	30			
WZM	T-C-D	90	100	8												
	B-C-D	91	100	30								50	22			
	T-C-R	56	70	40												
	B-C-R	63	67	27							12	18	50			
30W	B-C-D g	53	64	10												
	p	75	85	22		40	25									
	B-C-R	49	58	12		20	80									
50W	B-C-D	93	100	14	32	56	26				14	35	37			
	B-C-R	-	58	-	11	28	55				10	18	75			

g = faible degré de corroyage, p = fort degré de corroyage.

\* à 1.650°C

(a) P = tôles épaisses

C = coulé à l'arc

D = recuit de détente

T = tôles (ép. ≤ 5 mm)

F = métallurgie des poudres

R = recristallisé

(b) Allongements dans le sens long par rapport à la direction du dernier laminage.

## 7.2 Specifications du Materials Advisory Board

Les buts à atteindre fixés par le Materials Advisory Board sont:

	Alliage fabricable à résistance modérée	Alliage à haute résistance
Dans les conditions optima A (%) à 20° C	10	2
	à 1.090°C, LE = 42, R = 53	1.320°C, LE = 42, R = 53
	1.320°C, LE = 25, R = 35	1.650°C, LE = 11, R = 18
Température recristallisation (1h) (R lisse)/(R entaillé)	1.430°C	1.760°C
T <sup>0</sup> transition ductile-fragile (pliage à 4 T)	1 à 20°C	1 à 100°C
Pliage à 20°C { metal de base	-40°C	+25°C
soudé	1 T	4 T
	4 T	-
A l'état recristallisé		
A (%) à 20°	10	2

## 7.3 Creep Properties

## 7.3.1 Stress-Rupture Data (Mean values in kpsi):

Alloy	State <sup>(a)</sup>	1800°F			2000°F			2200°F			2400°F		
		1h	10h	100h	1h	10h	100h	1h	10h	100h	1h	10h	100h
MTC	T-C-D	63	58	51	60	48	38			18			10
	T-F-D							38	28				
	B-C-D	70	63	56	57	46	35			18			10
	T-C-R	33	30	27	30	24	20						
	B-C-R	33		28	28		31						6
TZM	T-C-D	73	68	60			50				35	23	
	T-C-R	46	40	35			30					20	
TZM (mod.)	B-C-D		75	70		62	54			23	33	22	10
	B-C-R			40		34	30			17		22	10
TZC	T-C-D						40						
	B-C-D	78	74	70					33	32	35	20	
	T-C-R									25		18	
	B-C-R	64	60	53					50	43	50	38	32
0.05 Zr (+ C)	T-C-D	64	57	50									
	B-C-D			60			35						
	T-C-R	30	25	21									
	B-C-R	33		25			21						
0.5 Zr (+ C)	T-C-D							37	30		15		
	T-C-R	40											
1.5 Nb	B-C-D		30	64							13		
	T-C-R										17	11	
	B-C-R			37							15		
WZM	B-C-D	85	80				43			33	18	15	12
	B-C-R	38	35								23	17	
30W	B-C-D	60		47									
50W	B-C-D	66	58								25	15	
	B-C-R	38	33								21	15	

(a) T = sheet (< 0.2 in thick)  
B = forged bars

C = arc-cast  
F = powder metallurgy

D = stress-relieved  
R = recrystallized

### 7.3 Caractéristiques de Fluage

#### 7.3.1 Rupture Différée (kg/mm<sup>2</sup>) (Valeurs moyennes):

Alliage	Etat <sup>(a)</sup>	980°C			1.090°C			1.200°C			1.320°C		
		1h	10h	100h	1h	10h	100h	1h	10h	100h	1h	10h	100h
MTC	T-C-D	43	41	36	42	34	27	27	20	13			7
	T-F-D												
	B-C-D	49	44	39	40	32	25			13			7
	T-C-R	23	21	19	21	17	14						
	B-C-R	23		20	20		15						4
TZM	T-C-D	51	47	42			35				25	16	
	T-C-R	32	28	25			21					14	
TZM mod.	B-C-D		53	49		43	38			16	23	15	7
	B-C-R			28		24	21			12		15	7
TZC	T-C-D						28			22		14	
	B-C-D	55	52	49					23	18	25	20	
	T-C-R											13	
	B-C-R	45	42	37					35	30	35	27	22
0,05 Zr (+ C)	T-C-D	45	40	35									
	B-C-D			42			25						
	T-C-R	21	18	15									
	B-C-R	23		18			15						
0,5 Zr (+ C)	T-C-D							26	21		11		
	T-C-R	28											
1,5 Nb	B-C-D		56	45							9		
	T-C-R										12	8	
	B-C-R			26							11		
WZM	B-C-D	60	56				30			23	13	11	8
	B-C-R	27	25								16	12	
30W	B-C-D	42		33									
50W	B-C-D	46	41								18	11	
	B-C-R	27	23								15	11	

(a) T = tôles (ép. ≤ 5 mm)

B = barres forgées

C = coulé à l'arc

F = métallurgie des poudres

D = recuit de détente

R = recristallisé

## 7.3.2 Creep Stress

Alloy	State	1800°F					2000°F					2400°F				
		Stress (kpsi)	Time (h) needed for elongation of					Stress (kpsi)	Time (h) needed for elongation of				Stress (kpsi)	Time (h) needed for elongation of		
			0.2 %	0.5 %	1 %	2 %	5 %		0.5 %	1 %	2 %	5 %		0.5 %	1 %	5 %
MTC	Stress relieved	70					1	50	0.1	1	2.5					
		60		1.6	4	9	20	30	3.5	37	200					
		50	6	16	34	125	210	20	25	160						
	Recrys- tallized	45	7	27	260	600										
		30					1	20				13				
		27					5	18				125				
							11				1000					
TZM	Stress- relieved	85		1									30		1	
		80	1										27	1		
	Recrys- tallized												20		1	
													15	1		
TZC	Stress- relieved Recryst.	74			1								35		1	
													32	20		
0.05 Zr (+ C)	Stress- relieved	70	1					46		10			45		10	
		62		10				30	100				30	100		
	Recryst.	55	10													
		25		10				20	10							
0.5 Zr (+ C)	Stress- relieved	60			10								14		1	
		40					1									
	Recryst.	35		1									10		10	
1.5 Nb	Stress- relieved	75		1									11	2		
		70	3													
	Recryst.	40			1								15		1	
		35			10								11		1	
WZM	Stress- relieved												14	3		
		38					1						15	1		
	Recryst.	37				1							13		10	
30W	Stress- relieved	50	2													
50W	Stress- relieved Recryst.	35					1						17		1	

## 7.3.2 Fluage

Alliage	Etat	980°C					1.090°C					1.320°C				
		Con- trainte (kg/mm <sup>2</sup> )	Temps (h) pour atteindre un allongement de					Con- trainte (kg/mm <sup>2</sup> )	Temps (h) pour atteindre un allongement de				Con- trainte (kg/mm <sup>2</sup> )	Temps (h) pour atteindre un allonge- ment de		
			0,2 %	0,5 %	1 %	2 %	5 %		0,5 %	1 %	2 %	5 %		0,5 %	1 %	5 %
MTC	Res- tauré	49					1	35	0,1	1	2,5					
		42		1,6	4	9	20	21	3,5	37	200					
		35	6	16	34	125	210	14	25	160						
	Recris- tallisé	31,5	7	27	260	600										
		21					1	14				13				
		19					5	12,5 8				125 1000				
TZM	Res- tauré Recrist.	59		1									21		1	
		56	1										19	1		
													14		1	
													11	1	1	
TZC	Rest. Recrist.	52			1								25		1	
													22	20		
0,05 Zr (+ C)	Rest.	49	1					32		10			32		10	
		43		10				21	100				21	100		
	Recrist.	38	10													
		17		10				14	10							
0,5 Zr (+ C)	Rest.	42			10								10		1	
	Recrist.	28					1									
		25		1									7		10	
1,5 Nb	Rest.	53		1									8	2		
	Recrist.	49	3													
		28			1								11		1	
		24			10								8			
WZM	Rest.												10	3		
	Recrist.	27					1						11	1		
		26				1							9		10	
30W	Rest.	35	2													
50W	Rest.															
	Recrist.	25					1						12		1	

The following is an approximate classification based on the estimated stress (kpsi) which will give 1% creep in 1 hour:

at 1800°F

TZM stress-relieved .....	84
1.5 Nb stress-relieved ....	77
TZC stress-relieved .....	74
0.05 Zr stress-relieved ...	66
MTC stress-relieved .....	64
0.5 Zr stress-relieved ....	60
30W stress-relieved .....	50
1.5 Nb recrystallized .....	40
0.5 Zr recrystallized .....	37
WZM recrystallized .....	35
0.05 Zr recrystallized ....	28
50W recrystallized .....	28
MTC recrystallized .....	27

at 2400°F

0.05 Zr stress-relieved ...	46
TZG stress-relieved .....	35
TZM stress-relieved .....	30
TZM recrystallized .....	20
WZM stress-relieved .....	18
50W stress-relieved .....	17
0.5 Zr stress-relieved ....	14
1.5 Nb stress-relieved ....	14
1.5 Nb recrystallized .....	11
WZM recrystallized .....	14

#### 7.4 Young's Modulus

(Modulus in static tension, in millions of psi).

	+70°F	1800°F	2000°F	2200°F	2400°F	3000°F
MTC	45		29		24	15.5
TZM	40		28		20	11.4
30W	50					

#### 7.5 Stress-Relief and Recrystallization

Stress-relief temperatures depend fundamentally on the metal-fabrication conditions involved.

Recrystallization temperatures also depend on fabrication conditions. An applied stress of 3000 to 6000 psi may lower the recrystallization temperature by 180°F.

Alloy	Recrystallization temperature (1h)	Commonest stress-relieving treatments
MTC	2400-2700°F (see next table)	1h at 2000-2160°F (sheet) ½h at 2200°F (bars)
RZM	2640-2920°F (see next table)	1h at 1920-2200°F (sheet) 15 min - 1h at 2200-2380°F (bars)
TZC	2900°F (sheet) 3400°F (bars)	2200°F (sheet and bars)

(Continued)



On peut donner le classement approximatif suivant (en se basant sur la charge estimée donnant 1% de fluage en 1h (en kg/mm<sup>2</sup>)):

à 980°C

TZM restauré .....	59
1,5 Nb restauré .....	54
TZC restauré .....	52
0,05 Zr restauré .....	46
MTC restauré .....	45
0,5 Zr restauré .....	42
30W restauré .....	35
1,5 Nb recristallisé .....	28
0,5 Zr recristallisé .....	26
WZM recristallisé .....	25
0,05 Zr recristallisé .....	20
50W recristallisé .....	20
MTC recristallisé .....	19

à 1.320°C

0,05 Zr restauré .....	32
TZC restauré .....	25
TZM restauré .....	21
TZM recristallisé .....	14
WZM restauré .....	13
50W restauré .....	12
0,5 Zr restauré .....	10
1,5 Nb restauré .....	10
1,5 Nb recristallisé .....	8
WZM recristallisé .....	10

#### 7.4 Module d'Elasticité

(Module statique en traction - kg/mm<sup>2</sup>).

	20°C	980°C	1.090°C	1.200°C	1.320°C	1.650°C
MTC	31.500		20.300		17.000	11.000
TZM	28.000		20.000		14.000	8.000
30W	35.000					

#### 7.5 Restauration et Recristallisation

Les températures des traitements de restauration dépendent essentiellement des conditions de transformation mises en jeu.

La température de recristallisation dépend également des conditions de transformation. Une contrainte en service de 2 à 4 kg/mm<sup>2</sup> peut abaisser de 100°C la température de recristallisation.

Alliage	Température de recristallisation (1h)	Traitements de détente-restauration les plus courante
MTC	1.320-1.480°C (voir tableau ci-après)	1h à 1.090-1.180°C (tôle) ½h à 1.200°C (barre)
TZM	1.450-1.600°C (voir tableau ci-après)	1h à 1.050-1.200°C (tôle) ½h à 1h à 1.200-1.300°C (barre)
TZC	1.590°C (tôle) 1.870°C (barre)	1.200°C (tôle et barre)

(Voir page suivante)

Alloy	Recrystallization temperature (1h)					Commonest stress-relieving treatments
TZC	C (%)	0.05	0.1	0.2	0.3	
	Recryst. temp. (bars) (°F)	2900	3060	3240	3400	
0.05 Zr	2500-2640°F (sheet) (see next table)					1h at 2000-2100°F (sheet) 1h at 1800 (bars)
0.5 Zr	2900°F (bars) 2700°F (sheet)					1h at 2200°F (sheet)
1.5 Nb	2640°F (bars) 2300°F (sheet)					1h at 2100°F (bars) ½h at 1800-2000°F (sheet)
WZM	2600°F (bars) 2740°F (sheet)					1h at 2000°F (bars) 15 min at 2200°F (sheet)
30W	2600°F					2000-2300°F
50W	2700°F (bars) 2800°F (sheet)					2000°F

	Arc melted alloys - Temperature for full recrystallization (1h) for bars rolled at									
	2200°F					3000°F				
	Degree of reduction (%)					Degree of reduction (%)				
	10	20	30	60	90	10	20	30	60	90
MTC	3100	3000	2700	2600	2400	3180	2800	2700	2740	2820
TZM	3200	3000	2920	2700	2640	3220	3100	3000	2960	2920
0.05 Zr + C	2900	2900	2800	2600	2560	3120	2920	2880	3000	3000

Alloy TZM, arc melted - Influence of forging conditions.

Forging temperature	Temperature (°F) for full recrystallization (1h) for the following degrees of reduction		
	10%	30%	60%
1900°F	3600	3600	3400
2200°F	-	2800	2700
2400°F	3000	2800	2700
2900°F	3200	3000	2700
3400°F	3200	3000	2800

## 7.6 Ductile-to-Brittle Transition Temperature

Other things being equal, the transition temperatures of the usual molybdenum alloys are generally not much higher than those of molybdenum metal (except for the Mo-Re alloys already described in Section 5.1.3.2).

Alliage	Température de recristallisation (1h)					Traitements de détente- restauration les plus courants
	C (%)	0,05	0,1	0,2	0,3	
TZC	T° recrist. (barre) (°C)	1.590	1.680	1.780	1.870	
0,05 Zr	1.370-1.450°C (tôle) (voir tableau ci-après)					1h à 1.090-1.150°C (tôle) 1h à 980°C (barre)
0,5 Zr	1.590°C (barre) - 1.480°C (tôle)					1h à 1.200°C (tôle)
1,5 Nb	1.450°C (barre) - 1.260°C (tôle)					1h à 1.150°C (barre) ½h à 980-1.090°C (tôle)
WZM	1.430°C (barre) - 1.500°C (tôle)					1h à 1.090°C (barre) ¼h à 1.200°C (tôle)
30W	1.430°C					1.090-1.260°C
50W	1.480°C (barre) - 1.540°C (tôle)					1.090°C

	Alliages fondus à l'arc - Température de recristallisation complète (1h) pour des barres laminées à									
	1.200°C					1.650°C				
	Degré de réduction (%)					Degré de réduction (%)				
	10	20	30	60	90	10	20	30	60	90
MTC	1.700	1.650	1.480	1.430	1.320	1.750	1.540	1.480	1.500	1.550
TZM	1.760	1.650	1.600	1.480	1.450	1.780	1.700	1.650	1.630	1.600
0,05 Zr + C	1.590	1.590	1.540	1.430	1.400	1.710	1.600	1.580	1.650	1.650

Alliage TZM fondu à l'arc - Influence des conditions de forgeage.

Température de forgeage	Température de recristallisation complète (1h) pour des degrés de réduction de		
	10%	30%	60%
1.030°C	1.980	1.980	1.870
1.200°C	-	1.540	1.480
1.320°C	1.650	1.540	1.480
1.590°C	1.760	1.650	1.480
1.870°C	1.760	1.650	1.540

## 7.6 Transition Ductile-Fragile

Les températures de transition des alliages courants de Mo sont en général peu supérieures à celles du molybdène non allié, à condition égales (sauf le cas des alliages Mo-Re déjà détaillé en Section 5.1.3.2).

This temperature also depends greatly, as it does for niobium, on factors such as: thermal treatment condition, content of interstitial impurities ( $O_2$  and  $N_2$ ), grain size, surface condition, method of deformation (bending, tension, impact, notched or unnotched specimen), speed of deformation (slow or rapid).

The following table gives a few representative values of the transition temperature (in  $^{\circ}F$ ):

Alloy	State <sup>(a)</sup>	Tensile Properties												Transition temp. (°F)					
		30°F				-75°F				-100°F			-1700°F			Tensile test	Bend test	Impact test	
		YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	ε (%)	YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	ε (%)	UTS (kpsi)	El. (%)	ε (%)	UTS (kpsi)	El. (%)	ε (%)	un-notched	notched	90° 1 T	notched
MTC	B-C-D	133	137	23	70	154	156	0	10				190	0	0	-60	+60		+710
	B-C-R		100	0	10					120	0	0				+30	+450		+600
	T-C-D									147	0	35	162	0	24	-130	+50	<+70	
	T-C-R									112	0	0	130	0	0	30	+400		
	T-F-D															<-40			
0.15 Ti 0.003 G	B-C-D									16									
TZM	B-C-D	107	128	32	58	157	160	0	0							-10			
	B-C-R	80	85	35	28	118	120	8	5							+30			
	T-C-D															-60		+120	
	T-C-R															+30		+50	
TZC	T-C-D l <sup>(1)</sup>	130	150	15		160	0									-20		+30 <sup>(11)</sup>	
	h	120	140	15			0	0								+15		+15 <sup>(11)</sup>	
	T-C-R l	80	100	30			0	0								+15		+90 <sup>(11)</sup>	
	h	72	91	5			0	0								+30		+90 <sup>(11)</sup>	
0.05 Zr	B-C-D	117	150	30	58			0	0							+15		+50	
	B-C-R	72	85	18	15	118	122	3	0							-75		70	
0.5 Zr	B-C-D	90	120	30	50	128	130	0	0							0			
	B-C-R	50	80	30	30			0	0							+30			
	T-C-D															-40			
1.5 Nb	T-C-D l <sup>(1)</sup>	128	140	10	-	160	170	0								+5		+50	
	h	128	140	0	-											+80	+190	+60	
	T-C-R l	85	91	35		120	123	2	0							+15		+50	
	h	90	100	28		118	120	1	0							-20	+230	+70	

for references see page 156.

(Continued)

En outre, cette température dépend fortement, comme dans le cas du niobium, de facteurs tels que: état de traitement thermique, teneurs en impuretés interstitielles ( $O_2 - N_2$ ), grosseur du grain, état de surface, mode de déformation (pliage - traction - impact - éprouvette lisse ou entaillé) - vitesse de déformation (lente ou rapide).

Le tableau ci-après donne quelques valeurs indicatives de la température de transition (en  $^{\circ}C$ ):

Alliage	Etat(a)	Caractéristiques en traction												T° transition (°C)							
		0°				-60°C				-75°C				-110°C				Traction lisse	en- tail- lée	Pliage à 90° 1T	Fle- xion par choc en- tail
		LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (%)	A (%)	ε	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (%)	A (%)	ε	R (kg/mm <sup>2</sup> )	A (%)	ε	R (kg/mm <sup>2</sup> )	A (%)	ε						
MTC	B-C-D	93	96	23	70	107	108	0	10				133	0	0	-50	+15		+380		
	B-C-R		70	0	10					84	0	0				~ 0	+230		+320		
	T-C-D									103	0	35	113	0	24	-90	+10	<+20			
	T-C-R									78	0	0	91	0	0	0	+200				
	T-F-D															<-40					
0,15 Ti 0,003 C	B-C-D										16										
TZM	B-C-D	75	90	32	58	110	112	0	J							-25					
	B-C-R	56	60	35	28	83	84	8	5							~ 0					
	T-C-D															-50		+50			
	T-C-R															~ 0		+10			
IZC	T-C-D l <sup>(1)</sup>	91	105	15			112	0								-30		~ 0*			
	h	84	98	15				0	0							-10		-10*			
	T-C-R l	56	70	30				0	0							-10		+30*			
	h	50	64	5				0	0							+25		+30*			
0,05 Zr	B-C-D	82	105	30	58			0	0							-10		+10			
	B-C-R	50	60	18	15	83	85	3	0							-60		+20			
0,5 Zr	B-C-D	63	84	30	50	90	91	0	0							-20					
	B-C-R	35	56	30	30			0	0							~ 0					
	T-C-D															-40					
1,5 Nb	T-C-D l <sup>(1)</sup>	90	98	10	-	112	119	0								-15		+10			
	h	90	98	0	-											+25	+90	+15			
	T-C-R l	30	64	35		84	86	2	0							-10		+10			
	h	63	70	28		83	84	1	0							-30	+110	+20			

voir références (page 157).

(Voir page suivante)

Alloy	State(a)	Tensile Properties												Transition temp. (°F)								
		30°F				-75°F				-100°F				-1700°F				Tensile test	Bend test 90° 1 T	Impact test notched		
		YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	ε	YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	ε	YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	ε	YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	ε				un-notched	notched
WZM	T-C-D l <sup>(i)</sup>	135	150	13		140	155	0	0									-50		+30		
	h	128	140	8		135	145	0	0									+30		+50		
	T-C-R l	90	100	35		128	130	2	0									+30		+70		
	h	90	100	30		112	114	0	0									+50		+95		
	B-C-D																		+400			
30W	B-C-D																	<+30				
50W	T-C-D l <sup>(i)</sup>																			+195		
	h																			+300		
	T-C-R l																			+450		
	l+cm																			+380		
	h																			+625		
	h+cm																			+380		

(a) T = sheet (&lt; 0.2 in thick)

C = arc cast

D = stress-relieved

B = forged bars

F = powder metallurgy

R = recrystallized

(i) l = finish rolling at relatively "low" temperature

h = finish rolling at relatively "high" temperature

cm = chem-milling finish

(ii) The transition temperatures of this alloy rolled under protective atmosphere in the IN FAB shop (Univ. Cyclop) are distinctly higher.

Alliage	Etat <sup>(a)</sup>	Caractéristiques en traction												T° transition (°C)		
		0°				-60°C				-75°C				Traction		Flexion par choc entaill
		LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (%)	A (%)	ε	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (%)	A (%)	ε	R (kg/mm <sup>2</sup> )	A (%)	ε	R (kg/mm <sup>2</sup> )	A (%)	ε	
WZM	T-C-D l <sup>(1)</sup>	95	105	13		100	110	0	0							
	h	90	98	8		95	100	0	0							
	T-C-R l	63	70	35		90	91	2	0							
	h	63	70	30		78	80	0	0							
	B-C-D															
30W	B-C-D															
50W	T-C-D l <sup>(1)</sup>															
	h															
	T-C-R l															
	l+cm															
	h															
	h+cm															

(a) T = tôles (ép. ≤ 5 mm)

C = coulé à l'arc

D = recuit de détente

B = barres forgées

F = métallurgie des poudres

R = recristallisé

(1) l = laminage final à basse température

h = laminage final à haute température

cm = finition par chem-milling

\* Les températures de transition de cet alliage laminé sous atmosphère protectrice de l'atelier IN FAB (Univ. Cyclop) sont nettement plus élevées.

The influence of the final condition (on arc cast and fabricated metal) is as follows:

Transition Temperature (°F)									
Alloy/ MTC <sup>(1)</sup> Tensile test (bars)			Alloy TZM <sup>(3)</sup> Bend test 90° under 1T		Alloy 0.05 Zr Bend test 90° on 1T				
Temper	Specimen		Degree of reduc- tion in rolling	Trans. temp. (°F)	C (%)	State	Direc- tion <sup>(2)</sup>	Trans. temp. (°F)	
Recrys- tallized	coarse grain (300μ)	+400	+660	96	-60	0.022	str.-rel.	T	+50
	medium grain (200μ)	+380	+620	90	-20		L	-50	
	fine grain (30μ)	+120	+430	60	+120				
As rolled	25%	+490	+570	40	+190	0.053	recryst.	T	+80
	68%	-10	+320	20	+250		L	+20	
Rolled 68% and str.-rel.							str.-rel.	T	+115
							L	+90	
							recryst.	T	+130
							L	+140	

(1) C = 0.03%  
O<sub>2</sub> = 50 ppm  
N<sub>2</sub> = 30 ppm  
H<sub>2</sub> < 1 ppm

(2) T = Bending transverse to final rolling direction  
L = Bending parallel to final rolling direction

(3) stress-relieved

## 8. CORROSION BY GASES, CHEMICALS AND LIQUID METALS

### 8.1 Resistance to Oxidation

Owing to the extremely poor resistance of molybdenum to oxidation in air, a great deal of research has been carried out to try to discover more resistant alloys, the basic idea being to add elements whose oxides can combine with MoO<sub>3</sub> to form stable molybdates or which form oxides in place of MoO<sub>3</sub> and are thus stable.

Nickel is the most interesting additive: it forms a molybdate of nickel (MoO<sub>4</sub>Ni) which has a protective and self-regenerative effect; This molybdate is unstable at low temperatures but can be improved by the addition of Mn. But the content required is at least 10 - 15% and the quantity of the fragile intermetallic compound Mo-Ni between the grain boundaries is so large that these Mo-Ni alloys are very difficult to fabricate and remain very brittle, while their mechanical properties at high temperatures are rather poor.



L'influence de l'état final est le suivant (sur produits obtenus à partir de métal coulé):

Température de transition (°C)									
All. MTC <sup>(1)</sup> Traction - Barres				Alliage TZM <sup>(3)</sup> Pliage 90° sur 1T		Alliage 0,05 Zr Pliage à 90°			
Etat		Eprouvette		D° de réduc- tion au lamin.	T° de tran- sition (°C)	C (%)	Etat	Sens <sup>(2)</sup>	T° de tran- sition (°C)
Recris- tallisé	gr. gr. (300μ)	+200	+350	96	-50	0,022	restauré	T	+10
	gr. moy. (200μ)	+190	+325	90	-30			L	-45
	gr. fin (30μ)	+ 50	+220	60	+50		recristallisé	T	+25
	Brut de corroyage	25%	+250	+300	40	+90		L	-5
68%		- 25	+160	20	+120	0,053	restauré	T	+45
Corroyé 68% + restauré								L	+30
		- 50	+100				recristallisé	T	+55
				L	+60				

(1) C = 0,03%

O<sub>2</sub> = 50 ppm

N<sub>2</sub> = 30 ppm

H<sub>2</sub> < 1 ppm

(2) T pliage en travers du sens de laminage

L pliage en long par rapport au sens de laminage

(3) restauré

## 8. CORROSION PAR LES GAZ, PRODUITS CHIMIQUES ET METAUX FONDUS

### 8.1 Résistance à l'Oxydation

Du fait de la résistance extrêmement mauvaise du molybdène à l'oxydation dans l'air, de nombreux programmes de recherches ont été entrepris en vue d'obtenir des alliages présentant une tenue améliorée, les idées de base étant d'ajouter des éléments dont les oxydes puissent se combiner avec MoO<sub>3</sub> pour former des molybdates stables ou des éléments dont les oxydes se forment au détriment de MoO<sub>3</sub> et soient stables.

Le nickel est l'élément d'addition le plus intéressant; il se forme un molybdate de nickel MoO<sub>4</sub>Ni, protecteur et autorégénérateur (ce molybdate étant cependant instable à basse température, quoique améliorable par une addition de Mn). Mais les teneurs requises sont d'au moins 10 à 15% et la quantité de composé intermétallique fragile Mo-Ni répartie aux joints des grains est telle que ces alliages Mo-Ni sont extrêmement difficiles à transformer et restent très fragiles, tout en ayant de faibles caractéristiques mécaniques à chaud.

*Chromium*, cobalt, titanium and calcium have some effect. At 2000°F, alloys such as: Mo + 8.5% Ca, Mo + 15% Ni, Mo + 15% Ni + 2% Co and Mo + 30% Cr + 5% Ti have shown resistance to oxidation (measured by weight of oxide formed) 100 times greater than that of pure molybdenum metal. Even that improvement is still quite inadequate (see Fig.2). These alloys are also extremely brittle, even at high temperatures.

Additions of W, Nb, Ta, Al, Be, Fe or Th have no appreciable effect.

Industrially developed alloys contain practically no addition for the express purpose of improving their resistance to oxidation, which is almost as bad as that of pure molybdenum metal.

## 8.2 Resistance to Corrosion by Chemicals and Liquid Metal

Little information concerning alloys is available.

It may be noted that the alloy MTC is at least as resistant as Mo to molten K.

## 9. FABRICATION

### 9.1 Welding

Alloy	Welding properties
MTC	The welds are sometimes better than on Mo metal. They may be somewhat ductile at R.T. Electron beam welding produces little improvement and is sometimes even more unsatisfactory than TIG welding. The alloy MTC may also be welded to W by the electron beam method.
TZM	The quality of the welds is generally better than for MTC provided that the metal to be welded is pre-heated to 400-575°F, to avoid cracking. The narrower the welded area and the slower the welding speed, the lower the transition temperature in bending (+ 340 to + 140°F). Both metal and gas need to be scrupulously clean. Electron beam welding can be used for thin sheet (0.004 to 0.008 in thick).
TZC	The quality of the welds is equivalent to that of TZM.
0.05 Zr	Behaviour similar to that of Mo metal.

The above considerations apply to TIG arc welding (unless otherwise stated).

La chrome, le cobalt, le titane, le calcium, ont une certaine efficacité. Des alliages tels que: Mo + 8,5% Ca, Mo + 15% Ni, Mo + 15% Ni + 2% Co, Mo + 30% Cr + 5% Ti, ont présenté à 1.090°C des résistances à l'oxydation (basées sur le poids d'oxyde formé) 100 fois supérieures à celle du molybdène non allié. Une telle amélioration reste encore très nettement insuffisante (voir Fig.2, page 19). Ces alliages sont, en outre, extrêmement fragiles, même à chaud.

Les additions de W, Nb, Ta, Al, Be, Fe, Th, n'ont aucun effet appréciable.

Les alliages développés industriellement n'ont donc pratiquement aucune addition essentielle dans le but d'améliorer leur résistance à l'oxydation qui est sensiblement aussi mauvaise que celle du molybdène non allié.

## 8.2 Résistance à la Corrosion par les Produits Chimiques et les Métaux Fondus

Peu d'informations sont disponibles pour les alliages.

On note que l'alliage MTC résiste au moins aussi bien que Mo à K fondu.

## 9. MISE EN FORME

### 9.1 Soudage

Alliage	Soudabilité
MTC	Les soudures sont parfois meilleures que sur Mo non allié. Elles peuvent présenter quelque ductilité à 20°C. Le soudage par bombardement électronique apporte peu d'amélioration, et même parfois est plus néfaste que le soudage TIG. L'alliage MTC peut également être soudé à W par bombardement électronique.
TZM	La qualité des soudures est dans l'ensemble meilleure que pour le MTC à condition de préchauffer le métal à souder à 200-300°C, pour éviter des criques. La température de transition en pliage (+ 175°C à + 60°C) est d'autant plus basse que la zone soudée est plus étroite et la vitesse de soudage plus lente. Une propreté extrême du métal et du gaz est nécessaire. La soudure par bombardement électronique peut être appliquée aux tôles minces (0,1-0,2 mm).
TZC	Qualité des soudures équivalente à celle du TZM.
0,05 Zr	Comportement semblable à celui de Mo non allié.

Les considérations précédentes s'appliquent au cas de soudage par fusion à l'arc TIG (sauf mention contraire).

## 9.2 Brazing

Owing to the difficulties resulting from the welding of molybdenum and its alloys by fusion, great attention has been given to the possibility of finding a solution in brazing.

A fundamental necessity for the brazing metal is, firstly, that it shall melt at a temperature below the recrystallization temperature of the base metal and shall not form brittle intermetallic compounds with Mo, and secondly, that the recrystallization temperature of the alloys formed by diffusion with Mo in service shall not be much lower than that of the base metal. Moreover, the lower the melting point of the brazing solder, the lower the maximum temperature which can be contemplated in service. The metals and alloys which have been given first consideration are:

	Ag-Cu	Ag-Cu-Zn	Cu-Mn	Ag	Ag-Mn	Ni-Cr-Be	Cu	Nb-Ni	Pd-Ni
Temperature of the liquidus	1440°F	1325-1470°F	1600°F	1760°F	1780°F	1960°F	1980°F	2170°F	2190°F

Brazing alloys for use at low temperatures consist mainly of alloys based on Cu or Ag, or the alloy Ag-Cu-Ni-Li.

Brazing alloys for use at high temperatures (over 1200°F) are much more difficult to produce, for most of the metals or alloys suggested (Ni, Pt, Monel, Ni-Ti, Nb-Ti) form intermetallic compounds. Alloys such as Pd-35 Cu or Pd-7 Al seem promising (except for the alloy TZM).

The following alloys have also been considered:

55Co-20Cr-15W-10Ni (melting point: 2600°F);  
 60Pd-40Ni;  
 Ruthenium (3300°F) or Ru-Mo (melting point: 3500°F);  
 Mo-B (3650°F).

For the alloy TZM, the brazing solder which has shown most promise is Ti-8Si used at 2550°F, giving a service temperature of 3000°F, but its application causes partial recrystallization of the alloy and extreme brittleness (El. = 0%). This phenomenon, which does not occur with alloys of Nb or Ta is still the greatest handicap to be overcome. The alloy Ti + 13V + 11Cr + 3Al has also been used but it is not compatible with the usual protective coatings. Attempts are also being made to find mixtures which partially melt at low temperatures and reconstitute new alloys melting at higher temperatures by diffusion; this gives better working temperatures ("diffusion sink technique"). For instance:

## 9.2 Brasage

Par suite des difficultés résultant du soudage par fusion du molybdène et des ses alliages, une grande attention a été donnée à la solution par brasage.

Un impératif primordial concernant le métal de l'alliage de brasure est, d'une part qu'il doit fondre à température inférieure à la température de recristallisation du métal de base, qu'il ne doit pas former de composés intermétalliques fragiles avec Mo, et d'autre part que les alliages formés avec Mo par diffusion en service du métal de brasure n'aient pas une température de recristallisation trop inférieure à celle du métal de base. Mais, en outre, plus la température de fusion de la brasure est basse, plus la température maximum de service envisageable est faible. Les métaux ou alliages qui ont été considérés en premier lieu sont:

	Ag-Cu	Ag-Cu-Zn	Cu-Mn	Ag	Ag-Mn	Ni-Cr-Be	Cu	Nb-Ni	Pd-Ni
T° du liquidus (°C)	780	720-800	870	960	1.970	1.070	1.080	1.190	1.200

Les brasures pour service à basse température sont constituées principalement par des alliages à base de Cu ou Ag, ou l'alliage Ag-Cu-Ni-Li.

La réalisation de brasures pour service à haute température (supérieure à 650°C) est beaucoup plus difficile, car la plupart des métaux ou alliages proposés (Ni, Pt, Monel, Ni-Ti, Nb-Ti) forment des composés intermétalliques. Des alliages tels que Pd-35 Cu ou Pd-7 Al, semblent prometteurs (sauf pour l'alliage TZM).

On a également envisagé les alliages suivants:

55Co-20Cr-15W-10Ni (fusion à 1.425°C)  
 60Pd-40Ni  
 Ruthénium (1.800°C) ou Ru-Mo (fusion à 1.900°C)  
 Mo-B (2.000°C)

Pour l'alliage TZM, l'alliage de brasure ayant montré quelque intérêt est Ti-8Si appliqué à 1.400°C et ayant une température de service de 1.650°C, mais son application provoque une recristallisation partielle et une fragilisation quasi totale (A = 0%) de l'alliage. Ce phénomène, qui ne se produit pas avec les alliages de Nb ou Ta, reste le plus gros handicap à surmonter. On a utilisé également l'alliage Ti + 13V + 11Cr + 3Al, mais cet alliage n'est pas compatible avec les revêtements protecteurs courants. On recherche également des mélanges fondant partiellement à basse température et reconstituant par diffusion des alliages fondant à plus haute température, d'où des températures de service améliorées ("diffusion sink-technique")  
 Par exemple:

<i>Basic alloys</i>						<i>Melting point (°F)</i>	<i>Addition (powder)</i>	<i>Remelt temperature</i>
<i>Zr</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Si</i>			
43	25	32				2220	Mo	
43	25	32				2220	Mo + C or B	3300°F
	85			8	7	2250	Mo	or
	65m		25	10		2320	Mo	more
33	34	33				2480	Ta	

Brazing of graphite to molybdenum may be done with the help of alloys such as 48Ti-48Zr-4Be or 35Au-35Ni-30Ta.

Techniques for bonding by diffusion at high temperatures are also being thoroughly examined. The following may be used as intermediate metals:

Ni,  
Ti, except for bonding with nickel alloys,  
Au-Pd, except for bonding with nickel alloys,  
Ag-Pd.

### 9.3 Forming

The principal alloys are prepared either by sintering or by double arc melting.

<i>Alloy</i>	<i>Forming process</i>	<i>Product</i>
MTC*	The alloy can be forged as sintered. For cast alloy, preliminary extrusion at 2400-2600°F is necessary. Hot rolling at 2200°F. Cold work up to 90% at temperatures falling to 1570°F. All shaping must be done hot or warm. Explosive forming is interesting for this alloy.	Sheets of cast alloy down to 0.02 in thick and 40 x 120 in. Sheets of sintered alloy up to 0.04 in thick and 6 x 32 in. Bars. Tubes.

for references see page 166.

(Continued)

Alliage de base						Température de fusion (°C)	Addition (poudre)	Température de refusion
Zr	Ti	V	Cr	Ni	Si			
43	25	32				1.215	Mo	supérieure
43	25	32				1.215	Mo + C ou B	ou
	85			8	7	1.230	Mo	égale
	65		25	10		1.270	Mo	à
33	34	33				1.360	Ta	1.815°C

Le brasage du molybdène au graphite peut être effectué avec l'aide d'alliages tels que 48Ti-48Zr-4Be ou 35Au-35Ni-30Ta.

Les techniques de liaison par diffusion à chaud sont également l'objet d'examens approfondis. Comme métaux intermédiaires, on peut utiliser:

Ni

Ti, sauf dans le cas de liaisons avec alliages de nickel

Au-Pd, sauf dans le cas de liaisons avec alliages de nickel

Ag-Pd.

### 9.3 Fabricabilité - Production

Les principaux alliages sont préparés, soit par frittage, soit par double fusion.

Alliage	Fabricabilité	Production
MTC*	L'alliage fritté peut être forgé directement. Pour l'alliage coulé, un filage préalable à 1.300-1.400°C est nécessaire. Laminage à chaud à 1.200°C. Finition à tiède (cold-work) jusqu'à 90% à température décroissante jusqu'à 850°C. Toute opération de formage doit être pratiquée à tiède ou à chaud. La technique de formage par explosion est intéressante pour cet alliage.	Tôles en coulé jusqu'à 0,5 mm d'épaisseur et 1.000 x 3.000 en fritté jusqu'à 1 mm d'épaisseur et 150 x 800  Barres Tubes

voir référence (page 167)

(Voir page suivante)

<i>Alloy</i>	<i>Forming process</i>	<i>Product</i>
TZM*	As above. After extrusion at 2700-4000°F, the metal is forged at 2900-3300°F and even at 3500-3600°F. (Solid solution). Hot rolling at 2800-2500°F. Final rolling at 1800-2000°F. All shaping, including shearing and sawing, must be done hot or warm (200-1000°F according to thickness).	Sheet down to 0.02 in thick. Foil (0.006 in). Bars. Tubes.
TZC	Extruding at 2700-3000°F, followed by forging at 2900-3100°F, followed by hot rolling at 2700-2500°F. Final rolling at 2600-2400°F. Very difficult alloy to form.	Sheet down to 0.05 in thick. (12 x 80 in). Bars.
0.05 Zr		Sheet down to 0.05 in thick. Bars.
0.5 Zr	Extruding at 2800-3000°F, followed by forging at 3100-2700°F, followed by hot rolling at 2600-2200°F, and final rolling at 2200-2000°F.	Sheet down to 0.04 in thick. Bars.
1.5 Nb	Extruding at 2800-3000°F, followed by forging at 3100-2700°F, followed by hot rolling at 2600-2700°F, and final rolling at 2000-1475°F.	Sheet down to 0.05 in thick. Bars.
WZM	Extruding at 3200-4000°F. Hot rolling at 3100-2700°F. Final rolling at 2400-2000°F.	Sheet down to 0.05 in thick (8 x 20 in). Bars.
30W	Extruding at 2700-4000°F. Forging at 2200-2700°F.	Bars.
50W	Extruding at 3100-4000°F. Hot rolling at 2800-2400°F. Final rolling at 2500-2300°F.	Bars.

\* Selected (Bureau of Naval Weapons) for the sheet Rolling Program of the US Department of Defense. Sintered MTC alloy (Sylvania) was also considered as a possibility.

#### 2.4 Machining

Same recommendations as for pure molybdenum metal. Non-fragile carbides to be used for preference, with high cutting speeds. Surfaces must be scrupulously descaled.



<i>Alliage</i>	<i>Fabricabilité</i>	<i>Production</i>
TZM*	Comme ci-dessus. Après filage à 1.500-2.200°C, le métal est forgé à 1.600-1.800° ou même 1.900-1.950°C (mise en solution). Laminage à chaud à 1.550-1.350°C. Laminage final à 1.000-1.100°C. Toute opération de formage doit être accomplie à tiède ou à chaud (100 à 550°C suivant l'épaisseur), même le cisailage ou le sciage.	Tôles jusqu'à 0,5 mm d'épaisseur. Feuilles minces (0,15 mm). Barres Tubes
TZC	Filage à 1.500-1.650°C, suivi de forgeage à 1.600-1.700°C, suivi de laminage à chaud à 1.500-1.350°C. Laminage final à 1.450-1.300°C. Alliage très difficilement formable.	Tôles jusqu'à 1,2 mm d'épaisseur. (300 x 2.000). Barres
0,05 Zr		Tôles jusqu'à 1,2 mm d'ép. Barres.
0,5 Zr	Filage à 1.550-1.650°C, suivi de forgeage à 1.700-1.500°C, suivi de laminage à chaud à 1.430-1.200°C. Laminage final à 1.200-1.100°C.	Tôles jusqu'à 1 mm d'épaisseur. Barres
1,5 Nb	Filage à 1.550-1.650°C, suivi de forgeage à 1.700-1.500°C, suivi de laminage à chaud à 1.400-1.300°C. Laminage final à 1.100-800°C.	Tôles jusqu'à 1,2 mm d'épaisseur. Barres
WZM	Filage à 1.760-2.200°C. Laminage à chaud à 1.700-1.500°C. Laminage final à 1.300-1.100°C.	Tôles jusqu'à 1,2 mm d'ép. (200 x 500) Barres
30W	Filage à 1.500-1.900-2.200°C. Forgeage à 1.200-1.300°C.	Barres
50W	Filage à 1.700-2.200°C. Laminage à chaud à 1.550-1.300°C. Laminage final à 1.400-1.250°C.	Barres

\* Sélectionné (Bureau of Naval Weapons) pour le Sheet Rolling Program du Department of Defense. L'alliage MTC fritté (Sylvania) a été considéré également comme candidat.

#### 9.4 Usinage

Mêmes recommandations que pour le molybdène non allié. Utiliser de préférence des carbures non fragiles, avec grande vitesse de coupe. Les surfaces doivent être soigneusement décalaminées.

## CHAPTER IV - TUNGSTEN AND TUNGSTEN ALLOYS

### 1. PHYSICAL PROPERTIES OF TUNGSTEN METAL

1.1 Atomic Number: 74 Atomic weight : 183.92 Group VI A.

#### 1.2 Crystal Structure

Body-centred cubic (no transformation point) lattice constant :  $3.58 \text{ \AA}$  at R.T.;  
atomic diameter :  $2.82 \text{ \AA}$ .

#### 1.3 Density

$0.697 \text{ lb/in}^3$ .

#### 1.4 Melting Point

$6170^\circ\text{F}$ .

#### 1.5 Vapour Pressure

Temperature ( $^\circ\text{F}$ )	4000	4600	5800	6420	7140	8040	9180	10710
mmHg	$4 \times 10^{-8}$	$4 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-1}$	1	10	100	760

#### 1.6 Specific Heat

Temperature ( $^\circ\text{F}$ )	70	1800	3600
Specific heat (Btu/lb $^\circ\text{F}$ )	0.032	0.039	0.047

#### 1.7 Thermal Conductivity

Temperature ( $^\circ\text{F}$ )	70	2400	3600
(Btu ft/h ft <sup>2</sup> $^\circ\text{F}$ )	75	65	58

## CHAPITRE IV - TUNGSTENE ET ALLIAGES DE TUNGSTENE

### 1. PROPRIETES PHYSIQUES DU TUNGSTENE NON ALLIE

1.1 Numéro Atomique: 74 Masse atomique : 183,92 Group VI A.

#### 1.2 Structure Cristalline

Cubique centré (pas de point de transformation) réseau :  $3,158 \text{ \AA}$  à  $20^\circ$  - diamètre atomique :  $2,82 \text{ \AA}$ .

#### 1.3 Densité

$19,3 \text{ g/cm}^3$ .

#### 1.4 Température de Fusion

$3.410^\circ\text{C}$ .

#### 1.5 Tension de Vapeur

Température ( $^\circ\text{C}$ )	2.200	2.500	3.200	3.550	3.950	4.450	5.080	5.930
mmHg	$4 \times 10^{-8}$	$4 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-1}$	1	10	100	760

#### 1.6 Chaleur Spécifique

Température ( $^\circ\text{C}$ )	20	1.000	2.000
Chaleur spécifique (cal/g $^\circ\text{C}$ )	0,032	0,039	0,047

#### 1.7 Conductibilité Thermique

Température ( $^\circ\text{C}$ )	20	1.330	2.000
Conductibilité thermique (cal/cm s $^\circ\text{C}$ )	0,31	0,27	0,24

**1.8 Thermal Expansion**

Temperature ( $^{\circ}\text{F}$ )	70	1800	3600
microinch/in $^{\circ}\text{F}$	2.47	2.88	4.04

**1.9 Electrical Resistivity**

Temperature ( $^{\circ}\text{F}$ )	70	1800	3300	4900	5800
microhm-cm	5.65 <sup>(a)</sup>	30.3	59.0	90.4	108.5

(a) average value - on as-drawn wire :  $\rho = 6.2$  microhm-cm at room temperature.  
on wire annealed at  $2500^{\circ}\text{F}$  :  $\rho = 4.8$  microhm-cm at room temperature.

**1.10 Absorption Cross-Section (Thermal neutrons)**

19-22 barns/atom.

**1.11 Spectral Emissivity**

Total emissivity in relation to black body:

Temperature ( $^{\circ}\text{F}$ )	1350	2260	3140	4960	5860
Emissivity	0.015	0.192	0.259	0.334	0.350

**2. MECHANICAL PROPERTIES OF TUNGSTEN METAL****2.1 Typical Analyses**

The impurity contents (ppm) of commercial tungsten products are:

	Powder metallurgy	Arc melted	Electron beam melted
Oxygen	5-50	5-20	5-20
Nitrogen	5-50	1-10	1-10
Hydrogen	0-2	0-2	0-2
Carbon	5-200	5-30	5-20

(Continued)

### 1.8 Coefficient de Dilatation Linéaire

Température (°C)	20	1.000	2.000
$\alpha \times 10^6$ moyen de 20° à la température considérée/°C	4,44	5,19	7,26

### 1.9 Résistivité Electrique

Température (°C)	20	1.000	1.800	2.700	3.200
Résistivité (microhms-cm)	5,65 <sup>(a)</sup>	30,3	59,0	90,4	108,5

(a) Valeur moyenne - Sur fil brut d'étirage :  $\rho_{20^\circ} = 6,2$  microhms-cm.  
 Sur fil recuit à  $1.370^\circ$  :  $\rho_{20^\circ} = 4,8$  microhms-cm.

### 1.10 Section de Capture (Neutrons Thermiques)

19-22 barns/atome.

### 1.11 Coefficient d'Emissivité

Emissivité totale par rapport au corps noir:

Température (°C)	730	1.230	1.730	2.730	3.230
Emissivité	0,105	0,192	0,259	0,334	0,350

## 2. CARACTERISTIQUES MECANIQUES DU TUNGSTENE

### 2.1 Analyses Courantes

Les teneurs en impuretés des demi-produits commerciaux en tungstène sont (en ppm):

	Métallurgie des poudres	Fusion à l'arc	Fusion par bombardement électronique
Oxygène	5-50	5-20	5-20
Azote	5-50	1-10	1-10
Hydrogène	0-2	0-2	0-2
Carbone	5-200	5-30	5-20

(Voir page suivante)

	<i>Powder metallurgy</i>	<i>Arc melted</i>	<i>Electron beam melted</i>
Iron	10-100	10-50	10-20
Nickel	5-50	1-5	1-5
Molybdenum	20-100	10-50	-
Silicon	5-50	5-30	2-10
Aluminium	5-40	1-10	1-10
Chromium	5-40	-	-

Dopes are quite frequently added during the preparation of the powder, mainly to improve certain physical properties (e.g., for wire).

They consist principally of alkaline silicates (the greater part of which evaporates during sintering) or compounds of aluminium (oxide), or  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  or  $\text{SiO}_2$ .

## 2.2 Tensile Properties at High Temperatures (Mean values)

The characteristics vary considerably with forming conditions and the degree of working.

State <sup>(a)</sup>	70°F			2000°F			2200°F	2400°F	3000°F			4000°F		
	YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	UTS (kpsi)	UTS (kpsi)	YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)
P-F-D		160			50			40						
T-F cold-worked		280			93			78						
T-F-D or T-C-D	200	203	0-3	57	72	6			14	21	30	7	11	16
T-F-R	80	85	0	14	35	50				18	50			
B-F-D		85-	0-1		58	14				25				
		200												
B-F-R				13	34	50								
Annealed wire		85-	0											
		145												
Drawn	40 8 4 0.4 wire, dia. (mils)	280	3											
		350	2											
		430	2	100		70			40					
		600	1											

(a) P = plate

T = sheet (less than 0.2 in thick)

B = forged or swaged bar

C = arc melted

F = powder  
metallurgy

D = stress-relieved

R = recrystallized

	Métallurgie des poudres	Fusion à l'arc	Fusion par bombardement électronique
Fer	10-100	10-50	10-20
Nickel	5-50	1-5	1-5
Molybdène	20-100	10-50	-
Silicium	5-50	5-30	2-10
Aluminium	5-40	1-10	1-10
Chrome	5-40	-	-

Des *dops* sont assez souvent ajoutés au cours de la préparation de la poudre, principalement dans le but d'améliorer certaines propriétés physiques (cas des fils).

Ils consistent principalement en silicates alcalins (dont la plus grande partie s'évapore au cours du frittage) ou en composés d'aluminium (oxyde), ou  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ .

## 2.2 Caractéristiques Mécaniques en Traction à Haute Température (Valeurs moyennes)

Les caractéristiques varient considérablement avec les conditions de transformation et les degrés de corroyage et d'écrouissage:

Etat <sup>(a)</sup>	20°C			1.090°C			1.200°C	1.320°C	1.650°C			2.200°C		
	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (%)	A (%)	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (%)	A (%)	R (kg/mm <sup>2</sup> )	R (kg/mm <sup>2</sup> )	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (%)	A (%)	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	R (%)	A (%)
P-F-D		112			35			28						
T-F écroui		200			65			55						
T-F-D ou T-C-D	140	142	0-3	40	50	6			10	15	30	5	8	16
T-F-R	56	60	0	10	25	50				13	50			
B-F-D		60-140	0-1		41	14				18				
B-F-R				9	24	50								
Fil recuit		60-100	0											
Fil étiré Ø (mm)	1 0,2 0,1 0,01	200 250 300 420	3 2 2 1		70		50			28				

(a) P = tôles épaisses  
T = tôles (ép. ≤ 5 mm)  
B = barres forgées

C = coulé à l'arc  
F = métallurgie des  
poudres

D = recuit de détente  
R = recristallisé

### 2.3 Ductile-to-Brittle Transition

The ductile-to-brittle transition temperature is distinctly higher than normal room temperature.

Figure 1 shows the general position of tungsten as compared with the other refractory metals.

The transition temperature is greatly dependent on:

the content of impurities, especially interstitials;

the fabrication process and all factors (working temperature, degree of reduction) coming into play in the course of fabrication;

the final state (stress-relieved, recrystallized), structure, grain size, surface condition;

the kind of stress applied (tensile, bending, impact), speed of testing, type of test (notched or unnotched).

State <sup>(a)</sup>	Ductile-to-brittle transition temperature (°F) (mean values)		
	Tensile, unnotched (reduction of area)	Tensile, notched (reduction of area)	Bending
B-F-D	+400	+930	+360 to +750 <sup>(b)</sup>
B-F-R	+750	+1470	
T-C-D	+570		
T-F-D	+400		
T-F-R	+570 to +930		

(a) T = sheet (less than 0.2 in thick)

B = forged or swaged bar

C = arc melted

F = powder

metallurgy

D = stress-relieved

R = recrystallized

(b) varies according to producer.

For sintered metal, the less the thickness, the greater the degree of reduction and the lower the annealing temperature, the lower the transition temperature becomes:

$$\text{transition temperature in bend test} \left\{ \begin{array}{l} \text{recrystallized .....} \\ \text{thin sheet} \\ \text{high amount of working} \\ \text{percentage} \\ \text{low stress-relief} \\ \text{temperature} \end{array} \right\} \begin{array}{l} + 750^{\circ}\text{F} \\ \\ + 250^{\circ}\text{F} \\ \text{to} \\ + 100^{\circ}\text{F} \end{array}$$



### 2.3 Transition Ductile-Fragile

La température de transition ductile-fragile se situe nettement au-dessus de la température ambiante.

La Figure 1 donne la position générale du tungstène par rapport aux autres métaux réfractaires.

La température de transition dépend fortement:

de la teneur en impuretés, particulièrement interstitielles;

du mode de transformation et de tous les facteurs (températures de travail - degré de réduction) ayant joué au cours de cette transformation;

de l'état final (restauré - recristallisé), de la structure, de la grosseur du grain, de l'état de surface;

du mode de sollicitation (traction, pliage, impact), de la vitesse d'essai, du type d'essai (entaillé ou non).

Etat <sup>(a)</sup>	Température de transition ductile-fragile (°C) (valeurs moyennes)		
	Traction lisse (striction)	Traction entaillée (striction)	Pliage
B-F-D	+200	+500	+180 à +390 <sup>(b)</sup>
B-F-R	+400	+800	
T-C-D	+300		
T-F-D	+200		
T-F-R	+300 à +500		

(a) T = tôles (ép.  $\leq$  5 mm)

R = barres forgées

C = coulé à l'arc

F = métallurgie  
des poudres

D = recuit de détente

R = recristallisé

(b) Varie avec le producteur.

Pour le fritté, la température de transition est d'autant plus basse que:  
l'épaisseur diminue, le degré de réduction augmente, la température de restauration est plus basse:

$$\text{température de transition en pliage} \left\{ \begin{array}{l} \text{recristallisé .....} + 400^{\circ}\text{C} \\ \text{faible épaisseur} \\ \text{fort corroyage,} \\ \text{faible température} \\ \text{de restauration} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \\ + 120^{\circ}\text{C à} \\ + 40^{\circ}\text{C} \end{array}$$

The influence of the amount of working (on recrystallized metal) in bending test on sheet annealed for 1 hour at 1800°F:

Percentage of reduction	40	60	80	96
Transition temperature (°F)	+580	+500	+400	+250

The influence of the temperature of the final stress-relief treatment in bend test on sheet is as follows::

Stress-relief temperature (°F) (1h)	1700	1800	1880	2000	2100	2200	2400	2600
Transition temperature (°F) <div> <div>sintered</div> <div>arc melted</div> <div>arc melted<sup>(a)</sup></div> </div>	+340	+250 +400 to +570	+320	+210 +380	+400	+230 +430	+680	+850

(a) hot rolled under inert atmosphere in IN FAB plant.

Surface condition also has a noteworthy effect (variation  $\pm 180^\circ\text{F}$ ).

On sintered metal wire, of 0.03 in diameter, with high cold-work percentage, the influence of stress-relief treatment is as follows:

Stress-relief temperature (°F) (10 min)	nil	1475	1925	2200	2560
Transition temperature (°F)	-5	+15	+60	+90	+120

## 2.4 Hardness

Tungsten is one of the hardest metals.

The greater the cold-working percentage, the thinner the piece, and the lower the stress-relief temperature, the harder is the metal. On sintered metal sheet, the Vickers number varies, on an average, from 350 (recrystallized metal) to 500 (thin metal with high cold-work percentage, not stress-relieved).

At high temperatures, the Vickers number varies as follows (recrystallized metal):

Temperature (°F)	70	1800	2900	3300
Vickers number	350	80	50	40

L'influence du degré de corroyage (corroyage sur métal recristallisé) est la suivante, en pliage sur tôle à l'état restauré 1h à 980°C:

<i>D° de réduction (%)</i>	40	60	80	96
<i>T° de transition (°C)</i>	+310	+260	+200	+120

L'influence de la température du traitement final de restauration est la suivante, sur tôle, en essai de pliage:

<i>T° de restauration (°C) (1h)</i>	930	980	1.030	1.090	1.150	1.200	1.320	1.430
<i>T° de transition (°C)</i> { fritté fondu arc fondu arc <sup>(a)</sup>	+170	+120 +200 à +300	+160	+100 +190	+205	+110 +220	+360	+450

(a) Laminé à haute température sous atmosphère neutre dans l'atelier IN FAB.

L'état de surface a également une influence notable (variation de + ou - 100°C).

Sur fils en métal fritté, de 0,8 mm de diamètre, fortement corroyé, l'influence du traitement de restauration est la suivante:

<i>T° de restauration (°C) (10 min)</i>	néant	800	1.050	1.200	1.400
<i>T° de transition (°C)</i>	-20	-10	+15	+30	+50

#### 2.4 Dureté

Le tungstène est un des métaux ayant les duretés les plus élevées.

Cette dureté est d'autant plus élevée que l'épaisseur diminue, le degré d'écrouissage augmente, ou que la température de restauration est plus basse. Sur tôle de métal fritté, la dureté varie en moyenne de 350 Vickers (métal recristallisé) à 500 Vickers (métal fortement écroui et de faible épaisseur, non restauré).

La dureté Vickers à chaud varie comme suit (métal recristallisé):

<i>Température (°C)</i>	20	1.000	1.600	1.800
<i>Dureté Vickers</i>	350	80	50	40

## 2.5 Young's Modulus

On sintered and stress-relieved metal sheet (mean values):

Temperature ( $^{\circ}\text{F}$ )	70	2000	2400	3200	4000	4800
E ( $10^6$ psi)	50	33	27	25	20	11

## 2.6 Fatigue Strength

In alternative bending test on sintered metal sheet (thickness: 0.02 in) the fatigue limit at  $70^{\circ}\text{F}$ ,  $10^8$  cycles, is 100,000 psi.

## 2.7 Creep Properties

### 2.7.1 Stress Rupture Data

State <sup>(a)</sup>	Stress (kpsi)													
	2000°F			2200°F		2700°F			3000°F			4400°F	4700°F	
	1h	10h	100h	1h	10h	1h	10h	100h	1h	10h	100h	1h1h	1h	
B-F-D	30	30	21		21	15	11	9	10	7	4			
B-F-R		25	17	23	20									
T-F-D										11	9		2	1
Cold-worked wire										17				

(a) B = forged bars

F = powder metallurgy

D = stress-relieved

R = recrystallized

### 2.7.2 Creep Stress

The results published so far are too few to be regarded as valid.

## 2.8 Effect of Impurities

Hydrogen has no appreciable effect.

Carbon up to 0.3% does not appear to affect formability or to influence recrystallization temperature. Heat treatment effects seem to be obtainable with this element (see Section 3.1.1.1).

On the other hand, it is essential to keep oxygen and nitrogen impurities down as low as possible. On sintered metal, the following values have been obtained:

$\text{O}_2$ (ppm)	4	10	30	50
Temperature ( $^{\circ}\text{F}$ ) at which ductile fracture appears	450	650	850	1025

## 2.5 Module d'Elasticité Statique en Traction

Sur tôles en métal fritté restauré (valeurs moyennes):

Température (°C)	20	1.090	1.320	1.750	2.200	2.650
E (kg/mm <sup>2</sup> )	35.000	23.000	19.000	18.000	14.000	8.000

## 2.6 Résistance à la Fatigue

En flexion alternée sur tôle (épaisseur = 0,5 mm) de métal fritté, la limite de fatigue à 20°C à 10<sup>8</sup> alternances est 70 kg/mm<sup>2</sup>.

## 2.7 Résistance au Fluage

### 2.7.1 Rupture Différée

Etat(a)	Contraintes (kg/mm <sup>2</sup> )												
	1.090°C			1.200°C		1.480°C			1.650°C			2.400°C	2.600°C
	1h	10h	100h	1h	10h	1h	10h	100h	1h	10h	100h	1h	1h
B-F-D	21	21	15	16	15	11	8	6	7	5	3	1,4	0,7
B-F-R		16	12		14		8	6					
T-F-D													
Fil écroui											12		

(a) B = barres forgées

F = métallurgie des poudres

D = recuit de détente

R = recristallisé

### 2.7.2 Fluage

Le nombre de résultats publiés jusqu'ici est trop faible pour qu'on puisse les considérer comme valables.

## 2.8 Influence des Impuretés

L'hydrogène n'a pas d'effet sensible.

Le carbone, jusqu'à 0,3%, ne semble pas affecter la fabricabilité et influencer sur la température de recristallisation. Des effets de traitement thermique semblent pouvoir être obtenus avec cet élément (voir Section 3.1.1.1).

Il est, par contre, essentiel de tenir les impuretés oxygène et azote au plus bas niveau. Sur métal fritté, on a les valeurs suivantes:

O <sub>2</sub> (ppm)	4	10	30	50
Température d'apparition de la rupture ductile (°C)	+230	+345	+450	+550

Relatively high oxygen contents reduce strength and ductility (segregation at the grain boundaries).

Additions of rare earths or of yttrium, which might have the effect of capturing interstitials, as they do with molybdenum, have no marked effect, probably owing to vaporization at the time of melting.

Metal refined by zone melting has given transition temperatures of + 140°F in the polycrystalline state and - 200°F on single crystals.

## 2.9 Cold-Working - Stress-Relief - Recrystallization

### 2.9.1 Cold-Working

Tungsten cannot be cold-worked at room temperature except for very fine wire which has previously been heavily hot-worked.

### 2.9.2 Stress-Relief

Stress-relief treatment produces a relaxation of the hot-worked metal but, beyond a certain limit of temperature or time, the ductile-to-brittle transition temperature is raised (see Section 2.3).

The usual stress-relief treatments are:

for sheet .... 5 min at 2000°F or 1h at 1700°F  
for bars ..... 1h at 1800-2200°F.

### 2.9.3 Recrystallization

The usual recrystallization temperature for bars (sintered metal) is 1h/2900-3500°F. Arc-melted metal generally recrystallizes at lower temperatures. The greater the total amount of hot-working, the lower the recrystallization temperature. For instance, on arc-melted metal sheet:

Percentage of reduction	40	60	80	90-99
Recrystallization temperature (1h) (°F)	2640	2600	2440	2400

The use of dope increases the recrystallization temperature and may bring it up to more than 3700°F.

Recrystallization produces almost general brittleness. Yet high-temperature annealing (3700-4800°F) under high vacuum conditions gives a transition temperature of + 210°F in bend test.

En outre, des teneurs en oxygène croissantes réduisent à la fois la charge de rupture et la ductilité (ségrégation aux joints des grains).

Des additions de terres rares ou d'yttrium qui pourraient avoir un effet de captage des interstitiels, comme dans le cas du molybdène, n'ont pas d'effet marqué, probablement par suite de volatilisation au moment de la fusion.

Sur métal raffiné par fusion de zone, on a obtenu des températures de transition de: + 60°C en pliage, à l'état polycristallin, et de - 130°C sur monocristaux.

## 2.9 Ecrouissage - Restauration - Recristallisation

### 2.9.1 Ecrouissage

Le tungstène ne peut être écroui à froid, sauf le cas de fil très fin, très fortement corroyé à chaud.

### 2.9.2 Restauration

Le traitement de restauration provoque un adoucissement du métal écroui à chaud, mais au delà d'une certaine limite de température ou de temps, la température de transition ductile-fragile est augmentée (voir Section 2.3).

Les traitements habituels de restauration sont:

sur tôles .... 5 min à 1.100°C ou 1h à 930°C

sur barres ... 1h à 980-1.200°C

### 2.9.3 Recristallisation

La température habituelle de recristallisation sur barre (métal fritté) est 1h/1.600-1.900°C. Le métal fondu à l'arc recristallise en général à plus basse température. La température de recristallisation est d'autant plus basse que le degré total de travail à chaud a été plus élevé. Par exemple, sur tôle de métal fondu à l'arc:

<i>D° de reduction (%)</i>	40	60	80	90-99
Température de recristallisation (°C) (1h)	1.450	1.430	1.340	1.320

La présence de dop augmente la température de recristallisation et peut la porter à plus de 2.000°C.

La recristallisation amène une fragilisation quasi totale. Cependant des recuits à haute température (2.000-2.600°C) sous ultra-vide donnent une température de transition de + 100°C en pliage.

### 3. CORROSION BY GASES, CHEMICALS AND LIQUID METALS

#### 3.1 Resistance to Oxidation

Tungsten rapidly begins to oxidise at temperatures over 1100°F, and at a slightly faster rate than niobium and tantalum up to 2200°F (see Fig.2). But the oxide  $WO_3$  vaporizes from 850°F upwards and melts at 2675°F. Yet, because oxygen has very little solubility in the metal, there is no contamination and no subsequent brittleness. The oxidation reactions appear to operate in a very complicated manner. Above 2200-2400°F, the oxide evaporates faster than it forms. The loss of metal is more serious than with molybdenum although there is no obvious oxide. Towards the upper temperature ranges, very complex phenomena occur and these tend to sinter the layer of oxide and limit contact between the oxygen and the surface of the metal. The effect of the pressure of the gas is clearly considerable. It seems that in air at a pressure of less than 1 mmHg tungsten can be heated to any temperature for from 1 to 2 hours without damage.

#### 3.2 Resistance to Chemicals

$H_2$	: compatible at all temperatures.
$N_2$	: no reaction up to at least 2200°F.
$CO_2$	: compatible up to about 925°F.
$NH_3$	: no apparent reaction but brittleness occurs above 1800°F.
Water vapour	: same unsatisfactory behaviour as in air.
Water	: good compatibility
HF	: slight reaction at less than 210°F.
$I_2$	: no reaction up to 1475°F.
$HNO_3$	: slight reaction at room temperature.
$H_2SO_4$	: slight reaction with hot dilute or cold concentrated acid.

#### 3.3 Resistance to Liquid Metals

Na	} good resistance up to at least 1650°F; but, as with other refractory metals, the presence of oxygen in the metal or in the tungsten is harmful.
K	
Bi	: no apparent reaction at 1800°F.
Cs	: very good resistance up to 1800°F.
Li	: good at 1500°F; limited resistance at 1800°F (progressively dissolves). Mass transfer with iron.
Pb	: no appreciable reaction up to boiling point (3160°F).
Sn	: extremely little corrosion at 1800°F. But considerable mass transfers with Fe or Ni occur from 1475°F upwards.
Hg	: no reaction, even in the vapour state.



### 3. CORROSION PAR LES GAZ ET DIVERS MATERIAUX

#### 3.1 Résistance à l'Oxydation

Le tungstène commence à s'oxyder rapidement au-dessus de 600°C, avec une vitesse légèrement supérieure à celle du niobium et du tantale jusqu'à 1.200°C (voir Fig.2). L'oxyde de  $WO_3$  se volatilise cependant dès 450°C. Il fond à 1.470°C. Du fait de la très faible solubilité de l'oxygène dans le métal, il n'y a cependant pas de contamination et de fragilisation subséquente. Les mécanismes des réactions d'oxydation apparaissent comme très compliqués. Au-dessus de 1.200-1.300°C, l'oxyde s'évapore plus vite qu'il ne se forme. La perte de métal devient plus forte que dans le cas du molybdène, bien qu'il n'y ait pas d'oxyde apparent. Vers les hautes températures, des phénomènes complexes se produisent, tendant à fritter la couche d'oxyde et à limiter l'accès de l'oxygène vers la surface du métal. L'influence de la pression du gaz apparaît comme très importante. Il semble que dans de l'air à une pression inférieure à 1 mm de Hg, le tungstène puisse être chauffé sans dommage à toute température pendant 1 à 2h.

#### 3.2 Résistance à Différents Agents Chimiques

$H_2$	: compatible à toutes températures.
$N_2$	: aucune réaction jusqu'à au moins 1.200°C.
$CO_2$	: compatible jusqu'à 500°C environ.
$NH_3$	: aucune attaque apparente, mais fragilisation au-dessus de 1.000°C.
Vapeur d'eau	: même mauvais comportement que dans l'air.
Eau	: bonne compatibilité.
HF	: légère attaque à moins de 100°C.
I	: aucune attaque jusqu'à 800°C.
$HNO_3$	: légère attaque à froid.
$H_2SO_4$	: légère attaque avec acide dilué chaud ou concentré froid.

#### 3.3 Résistance aux Métaux Fondus

Na K	} bonne résistance jusqu'à au moins 900°C. Cependant, comme pour les autres métaux réfractaires, la présence d'oxygène dans le métal liquide ou dans le tungstène est très néfaste.
Bi	
Cs	: très bonne résistance jusqu'à 1.000°C.
Li	: bonne à 820°C; résistance limitée à 1.000°C (dissolution progressive). Transfert de masse avec le fer.
Pb	: aucune attaque appréciable jusqu'à l'ébullition (1.740°C).
Sn	: corrosion extrêmement faible à 1.000°C. Il y a cependant des transferts de masse notables avec Fe ou Ni dès 800°C.
Hg	: aucune attaque, même à l'état vapeur.

### 3.4 Compatibility with Refractory Materials

On contact with graphite or carbides, tungsten absorbs C and various eutectics are formed which melt at 4600-5000°F.

Tungsten reacts with most refractory oxides above 1500-2000°C - zirconia is one of the most resistant.

## 4. FABRICATION

### 4.1 Welding

Joints welded by TIG melting are very brittle and have a transition temperature of 1100°F or more. Tendency to cracking may cause trouble.

Electron beam welding produces little improvement (90° bend transition temperature: base metal: + 600°F; electron beam welded + 1075°F). Welded areas can nevertheless stand a certain amount of deformation, provided it is done red hot. Unsuccessful attempts have been made to reduce the brittleness of the welds by using the alloy MTC or Mo-Re alloys as filler metal.

On sintered metal, the welds are generally porous.

Spot welding may provide a solution in certain cases.

Ultrasonic welding has given irregular results (cracks) and necessitates very high power working. Yet this process is still being given very attentive consideration.

### 4.2 Forming

On sintered metal, the first deformation may be obtained by forging at 2700-3300°F or rolling at 2400-2700°F. Cast metal must first be extruded at 3000-3800°F before undergoing subsequent treatment by forging, swaging or rolling at decreasing temperatures (from 2400-1800°) as the degree of working increases. Foil may be cold-rolled to a limited extent on a Sendzimir rolling mill.

The Sheet Rolling Program of the Department of Defense includes the production of sheet measuring 18 x 48 x 0.06 in and, later, 36 x 96 x 0.6 ins from sintered plate (direct rolling), cast ingots (extrusion + forging + rolling) or from thick plates (flow-turning).

Mention should be made of the claims for the direct production of shapes by plasma-arc projection of powder, with or without subsequent sintering (at 2700-3600°F - with or without infiltration of nickel) and forging.

The usual dimensions for sheet are 20 x 60 in. Sheet 40 in wide and down to 0.05 in thick (with a ductile-to-brittle transition temperature of + 490°F) was produced for the first time in Europe.

### 3.4 Compatibilité avec les Matériaux Réfractaires

Au contact avec le graphite ou les carbures, C est absorbé par le tungstène, et il se forme des eutectiques divers fondant à 2.500-2.750°C.

Le tungstène réagit avec pratiquement tous les oxydes réfractaires au-dessus de 1.500-2.000°C. La zircone est l'un des oxydes les plus résistants.

## 4. MISE EN OEUVRE

### 4.1 Soudage

Les joints soudés par fusion TIG sont très fragiles et ont une température de transition de 600°C ou plus. La criquabilité n'est pas un défaut majeur.

Le soudage par bombardement électronique apporte peu d'amélioration (température de transition en pliage à 90°: non soudé = + 320°C - soudé par bombardement électronique = + 580°C). Les zones soudées peuvent cependant subir un certain degré de déformation, à condition d'opérer au rouge. On a essayé sans succès de réduire la fragilité des soudures en utilisant l'alliage MTC ou des alliages Mo-Re comme métal d'apport.

Sur métal fritté, les soudures sont en général poreuses.

Le soudage par point peut procurer une solution dans certains cas.

Le soudage par ultra-sons a donné des résultats irréguliers (criques) et nécessite de très fortes puissances. Ce procédé continue cependant à être considéré avec la plus grande attention.

### 4.2 Transformation - Mise en Forme

Sur métal fritté, la déformation initiale peut être pratiquée par forgeage à 1.500-1.800°C ou laminage à 1.300-1.500°C. Le métal coulé doit tout d'abord être filé à 1.650-2.100°C avant de subir la transformation ultérieure qui s'opère par forgeage, swaging ou laminage à températures décroissantes (de 1.300 à 1.000°C) au fur et à mesure de l'augmentation du degré de corroyage. Les tôles très minces peuvent subir un degré limité de laminage à froid sur laminoir Sendzimir.

Le Sheet Rolling Program du Department of Defense porte sur la réalisation de tôles de 450 x 1.200 x 1,5 mm, puis 900 x 2.400 x 1,5 mm, en partant soit de plaques frittées (laminage direct), soit de lingots coulés (filage + forgeage + laminage), soit de plateaux divers (fluotournage).

A signaler la réalisation directe de pièces de forme par projection de poudre au plasma-arc, suivie ou non de frittage (à 1.500-2.000°C - avec ou non infiltration de nickel) et forgeage.

Les dimensions courantes de tôles sont 500 x 1.500 mm. Des tôles de 1.000 mm de large, jusqu'à 1,25 mm d'épaisseur (ayant une température de transition ductile-fragile de + 250°C) ont été réalisées pour la première fois en Europe.

Forming and cutting operations must necessarily be done at high temperatures (generally red hot: 1450-1800°F) except for very thin sheet or wire, which may be submitted to a certain amount of bending at room temperature. Flow turning is an interesting method of deformation (at 575-1450°F). It has also been recognised that the deformation of tungsten is possible under very high hydrostatic pressure.

#### 4.3 Machining

Machining is very difficult. The life of tools (special carbides) is extremely limited when used on sintered metal at maximum density or on hot-worked metal. Tool performances are improved by working hot (750-1200°F). The machinability of sintered metal is improved if the metal is not completely densified. For certain applications (rocket nozzles) a density of 90% may be taken as a good compromise between mechanical strength and machinability.

Electrolytic, chemical or "spark" methods of machining may be useful in certain cases.

### 5. TUNGSTEN ALLOYS

#### 5.1 General

The development of tungsten alloys is still very limited. This is chiefly due to difficulties in the preparation and fabrication of such alloys. The fields most actively studied are:

- improvement of mechanical properties at high temperatures;
- improvement of ductility at low temperatures (lowering of transition temperature);
- improvement of machinability (heavy alloys);
- improvement of certain properties: e.g. alloys for welding electrodes or electrical contacts (heavy duty alloys) or for nozzles (infiltrated alloys).

For the last two, the alloys are used as sintered.

In the case of wrought alloys, only W-ThO<sub>2</sub> alloys (0.5 - 2%) are marketed.

#### 5.2 Improvement of Mechanical Properties of Wrought Alloys at High Temperatures

Apart from the advantage to be gained from strengthening by hot working moderated by stress-relief, the two traditional means of strengthening (solid solution and dispersion) have been explored:

##### 5.2.1 Solid Solution Strengthening

Owing to the complete solid solution of tungsten with the other three refractory metals, Mo, Ta and Nb, and with V, simple or complex combinations with these four metals have been extensively studied.

Les opérations de mise en forme ou de découpage doivent être obligatoirement effectuées à haute température (en principe au rouge: 800-1.000°C), sauf le cas de tôles ou fils très minces qui peuvent subir un pliage limité à 20°C. Le fluotournage est une opération de déformation intéressante (à 300-800°C). Il a été également reconnu que la déformation du tungstène à 20°C était possible sous pression hydrostatique élevée.

#### 4.3 Usinage

L'usinage est très difficile. La vie des outils (carbures spéciaux) est extrêmement limitée sur métal fritté à la densité maximum ou sur métal transformé. Les performances des outils sont améliorées en travaillant à chaud (400-600°C). L'usinabilité sur métal fritté est améliorée si le métal n'est pas complètement densifié. Pour certaines applications (col de tuyère), une densité de 90% peut être un bon compromis entre résistance mécanique et usinabilité.

Les méthodes d'usinage électrolytique, chimique ou par étincelage, peuvent être utiles dans certains cas.

### 5. ALLIAGES DE TUNGSTENE

#### 5.1 Généralités

Le développement des alliages de tungstène est actuellement encore très limité. Ceci est dû principalement aux difficultés de préparation et de transformation de ces alliages. Les domaines les plus activement étudiés sont:

- amélioration des caractéristiques mécaniques à haute température;
- amélioration de la ductilité à basse température (abaissement de la température de transition);
- amélioration de l'usinabilité (heavy alloys);
- amélioration de certaines propriétés: alliages pour électrodes de soudage ou contacts électriques (heavy duty alloys) ou pour tuyères (alliages infiltrés).

Il s'agit pour les deux derniers cas d'alliages utilisés à l'état simplement fritté.

Dans le cas de alliages transformés, seuls les alliages W-ThO<sub>2</sub> (0,5 - 2%) sont commercialisés.

#### 5.2 Amélioration des Caractéristiques à Température Elevée

Indépendamment de l'intérêt de bénéficier du durcissement par écrouissage (à chaud) modéré par traitement de détente, les deux voies classiques de durcissement sont explorées:

##### 5.2.1 Durcissement par Solution Solide

Du fait de la solution solide complète avec les trois autres métaux réfractaires, Mo, Ta, Nb, et avec V, les combinaisons simples ou complexes avec ces quatre métaux ont été largement étudiées.

Mo : has a strengthening effect at contents between 3 and 10%. Above that percentage, the effect is less marked, mainly at high temperatures, say, over 3500°F. An alloy of W-Mo 12% has approximately the same properties as tungsten metal, at 4000°F.

Ta : has the most marked effect on high temperature properties mainly within the range 3-10% but it raises the ductile-to-brittle transition temperature still further and increases the difficulty of forming.

Nb : has a distinct effect up to 3100°F, but little beyond that figure, except perhaps at low contents, when it acts by dispersion.

Combinations of these elements, coming in addition to strengthening by hot working, give the following figures for cast alloys all worked under the same conditions:

W+	Nb	Ta	Mo	Tensile test at 3000°F	
				UTS (kpsi)	El. (%)
100	0	0	0	14	70
88	12			50	4
44	12	44		54	7
88			12	28	14
88	6		6	62	—
44	6	44	6	51	5
44		44	12	57	5
68		20	12	68	16

*Rhenium*: the action of this element is worth special mention, as it is with molybdenum. Solid solubility is 28% at 2400°F and 37% at 5400°F. This metal improves hardness and high temperature properties and at the same time improves fabricability (the alloy W-35Re can be worked at a few hundred degrees) and ductility, and lowers the ductile-to-brittle transition temperature, especially in the recrystallized state. The addition of 5% Re also reduces the oxidation rate to one-fifth.

Re (%) (by weight)	0	5	10	20	24	27	30
Bend transition temperature (°F) (8T):							
recrystallized	+625	+550	+530	+500	+300	+140	+510
stress-relieved	+400	+340					

The combination of additions of Re and (Mo - Nb - Ta) has been contemplated, e.g. alloys such as W - 2% to 8% Re - 2% to 8% Ta, or W + 29% Re + 1.3% Nb + C.

Mo : a un effet durcissant entre 3 et 10%. Au delà l'effet est moins marqué, principalement à haute température, à partir de 1.925°C. Un alliage W-Mo 12% a sensiblement les mêmes caractéristiques que le tungstène non allié, à 2.200°C.

Ta : a l'effet le plus marqué sur les caractéristiques à chaud, principalement dans la zone 3-10%, mais accroît encore la température de transition ductile-fragile et augmente les difficultés de fabricabilité.

Nb : a un effet net jusqu'à 1.700°C, mais peu au delà, sauf peut-être à faible teneur où il intervient alors par phase dispersée.

Les combinaisons de ces éléments, superposées au durcissement par travail à chaud, donnent par exemple, pour des alliages coulés transformés dans les mêmes conditions:

W+	Nb	Ta	Mo	Essai de traction à 1.650°C	
				R (kg/mm <sup>2</sup> )	A (%)
100	0	0	0	9,8	70
88	12			35	4
44	12	44		38	7
88			12	20	14
88	6		6	43	-
44	6	44	6	36	5
44		44	12	40	5
68		20	12	47	16

**Rhénium:** une mention spéciale doit être faite pour l'action de cet élément, comme dans le cas du molybdène. La solubilité solide est de 28% à 1.300°C et 37% à 3.000°C. Ce métal accroît la dureté, les caractéristiques à chaud, tout en améliorant la fabricabilité (l'alliage W-35Re peut se transformer à quelques centaines de degrés), la ductilité, et abaissant la température de transition ductile-fragile, principalement à l'état recristallisé. L'addition de Re (5%) réduit en outre de 5 fois la vitesse d'oxydation.

Re (%) (en poids)	0	5	10	20	24	27	30
T° de transition (°C) en pliage (8T) de tôles, à l'état: recristallisé	+330	+290	+300	+280	+150	+60	+270
restauré	+200	+170					

La combinaison d'additions de Re et de (Mo - Nb - Ta) a été envisagée, comme par exemple des alliages W + 2% à 8% Re + 2 à 8% Ta, ou W + 29% Re + 1,3% Nb + C.

The cost of rhenium is a heavy handicap to the development of such alloys, with the exception of wire for thermo-electric couples.

Ti - Zr - Hf - Cr have a small range of solid solubility and quickly produce brittleness.

### 5.2.2. Dispersion Strengthening

Some improvement of high temperature properties is possible without changing the transition temperature too much:

either by small additions of Ti, Zr, Nb or Hf, which form dispersed strengthening compounds with  $O_2$  and C impurities (or with C deliberately introduced), chiefly by means of arc melting. The addition of C alone seems likely to produce strengthening effects after certain heat treatments. The solid solubility of C is 0.3 at.% at  $4410^\circ F$  but drops rapidly to 0.05% at  $3650^\circ F$  with formation of the carbide  $W_2C$ , which remains stable at high temperatures.

or by direct additions, by powder metallurgy, of compounds such as  $ThO_2$ , TaC,  $HfO_2$  (less effective than the first two),  $B_4C$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $UO_2$  ( $SiO_2$  and MgO vaporize on sintering - most nitrides, as well as HfC, decompose on sintering).

Bend transition temperatures and recrystallization temperatures for sheet fabricated under the same conditions are:

	Final heat treatment temperature ( $^\circ F$ )					
	1800	2400	2600	2900	3200	3700
W	+410	+400	+580 <sup>D</sup>	+660 <sup>F</sup>	+680	+700
W + 8 vol. % $ZrO_2$	+280	+185	+340	+450 <sup>D</sup>	+500 <sup>F</sup>	+575
W + 8 vol. % $ThO_2$	+300	+175	+195 <sup>D</sup>	+370	+520 <sup>F</sup>	+575

D = recrystallization starts.

F = 100% recrystallized.

The presence of these compounds lowers the transition temperature, raises the recrystallization temperature of sheet and also inhibits coarsening of the grain in high temperature sintering. It is clear, however, that at present contents of 8% by volume ( $ZrO_2$  or  $ThO_2$ ) are the maximum compatible with good fabricability.



Le prix du rhénium est toutefois un gros handicap pour le développement industriel de ces alliages, à l'exception du cas de fils pour couples thermoélectriques.

Ti-Zr-Hf-Cr ont un faible domaine de solubilité solide et fragilisent très rapidement.

### 5.2.2 Durcissement par Phase Dispersée

On peut obtenir une certaine amélioration des caractéristiques à chaud, sans trop changer la température de transition.

soit par faibles additions de Ti, Zr, Nb, Hf formant avec les impuretés  $O_2$  et C (ou C volontairement ajouté) des composés dispersés durcissants, principalement par la voie de la fusion à l'arc. Il semble que l'addition de C seul puisse donner lieu à des effets de durcissement après certains traitements thermiques. C a une solubilité solide de 0,3 at.% à  $2.425^\circ C$ , mais qui décroît rapidement à 0,05% à  $2.000^\circ C$ , avec formation du carbure  $W_2C$ , restant stable à haute température;

soit par additions directes, en métallurgie des poudres, de composés tels que  $ThO_2$ , TaC,  $HfO_2$  (moins efficace que les deux précédents), ZrC (efficace pour augmenter la température de recristallisation),  $B_4C$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $UO_2$ , ( $SiO_2$ , MgO se volatilisent au frittage - la plupart des nitrures, de même que HfC se décomposent au frittage).

Les températures de transition en pliage et les températures de recristallisation sur tôles transformées dans les mêmes conditions sont:

	Température de traitement final ( $^\circ C$ )					
	1.000	1.300	1.400	1.600	1.800	2.000
W	+205	+200	+310 <sup>D</sup>	+350 <sup>F</sup>	+360	+370
W + 8 vol. % $ZrO_2$	+140	+85	+170	+220 <sup>D</sup>	+260 <sup>F</sup>	+300
W + 8 vol. % $ThO_2$	+150	+80	+90 <sup>D</sup>	+180	+270 <sup>F</sup>	+300

D = début de la recristallisation.

F = recristallisation complète.

La présence de ces composés décroît la température de transition, accroît la température de recristallisation des tôles et inhibe en outre le grossissement du grain au frittage à haute température. Il apparaît cependant qu'actuellement des teneurs de 8% en volume ( $ZrO_2$  ou  $ThO_2$ ) soient le maximum compatible avec une bonne fabricabilité.

### 5.2.3 Combinations of Solid Solution and Dispersion Strengthening

Combination of both processes seems promising:

- either to improve ductile-to-brittle transition temperature:

<i>Bend transition temperature on sheet</i>				
<i>ThO<sub>2</sub> or ZrO<sub>2</sub> (vol. %)</i>	<i>Soluble addition (weight %)</i>	<i>Stress-relieved</i>		<i>Annealed</i>
		<i>1h 2200°F</i>	<i>1h 2350°F</i>	<i>1h 3300°F</i>
0	0	+400	+400	+650
0	5 Re	330	175	565
2	0	365		620
4	0	300		570
8	0	230		525
2	5 Re	300		485
4	5 Re	185		435
0	1 Os	420		850
8	1 Os	165		—
0	0.3 Ir	750		870
8	0.3 Ir	165		—

- or to improve high temperature properties:

W + 10 (Ni-Fe) + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or MgO or ThO<sub>2</sub> or ZrO<sub>2</sub> or B

W + 3 (Ni-Fe) + 2Mo + 0.5Ru

W + 0.6Nb + 0.09C (UTS = 28000 psi at 3500°F)

W + 13Nb + 0.3V + 0.12Zr + 0.07C (UTS = 56000 psi at 3500°F)

W + 12Nb + 0.14Zr + 0.2C (UTS = 48000 psi at 3500°F)

W + 1Nb + 0.1Hf + 0.05Zr

W + 3Mo + 1Nb + C

W + 3Mo + 1Nb + 0.1Hf + 0.05Zr.

The transition temperatures of the last three types of alloy are slightly higher than that of tungsten metal.

It may be noted that none of the suggested additions yet allows mechanical properties worthy of interest to be obtained at more than 3700°F.

### 5.2.3 Combinaison des Deux Procédés

La combinaison des deux procédés de durcissement apparaît prometteuse:

- soit pour améliorer la température de transition ductile-fragile:

Température de transition en pliage sur tôles				
$ThO_2$ ou $ZrO_2$ (vol. %)	Addition soluble (poids %)	Restauré		Recuit 1h 1.800°C
		1h 1.200°C	1h 1.300°C	
0	0	200	200	360
0	5 Re	165	80	295
2	0	185		325
4	0	150		300
8	0	110		275
2	5 Re	150		250
4	5 Re	85		225
0	1 Os	210		450
8	1 Os	75		-
0	0,3 Ir	400		460
8	0,3 Ir	75		-

- soit pour améliorer les caractéristiques à chaud:

W + 10 (Ni-Fe) +  $Al_2O_3$  ou MgO, ou  $ThO_2$ , ou  $ZrO_2$ , ou B

W + 3 (Ni-Fe) + 2Mo + 0,5Ru

W + 0,6Nb + 0,09C (R = 20 kg/mm<sup>2</sup> à 1.900°C)

W + 13Nb + 0,3V + 0,12Zr + 0,07C (R = 39 kg/mm<sup>2</sup> à 1.900 C)

W + 12Nb + 0,14Zr + 0,2C (R = 34 kg/mm<sup>2</sup> à 1.900°C)

W + 1Nb + 0,1Hf + 0,05Zr

W + 3Mo + 1Nb + C

W + 3Mo + 1Nb + 0,1Hf + 0,05Zr

Les trois derniers types d'alliages ont des températures de transition très peu supérieures à celle du tungstène non allié.

On pourra remarquer qu'aucune des additions envisagées ne permet encore d'obtenir des caractéristiques mécaniques dignes d'intérêt au delà de 2.000°C.

### 5.3 Alloys Produced by Liquid Phase Sintering or Infiltration

Active elements may be used in small quantities as activators to improve densification in sintering. In descending order of effectiveness they are: Pd (0.25%), Ni, Rh, Pt, Ru.

Other combinations are more truly juxtapositions than alloys in the proper sense:

Alloys obtained by sintering in the liquid phase:

W + 1Cu + 4Ni, W + 2Cu + 5Ni, W + 4Cu + 6Ni (+ 0.2B), which are more readily machinable than tungsten metal and are used as heavy alloys in engineering;

W + 2.8Ni + 1.2Fe, which can be rolled at 750-925°F.

Alloys obtained by impregnation-infiltration: body of porous sintered tungsten impregnated principally by Ag (10 to 20%) or Ag-28Cu. Impregnations by Al, Cu, Ni-Ag or Mn are less interesting for application to rocket nozzles.

## 6. PHYSICAL PROPERTIES OF ALLOYS

### 6.1 Composition of the Most Advanced Alloys

Type	ThO <sub>2</sub>	TaC			
W-ThO <sub>2</sub>	1				
W-ThO <sub>2</sub>	1				
W-TaC		0.4			
	Nb	Mo	Ta	Re	C
W-Nb	0.5				
W-Mo		2.5			
W-Mo		3.5			
W-Mo		15			0.02
W-Ta			3.5		
W-Ta-Mo		12	20		
W-Nb-Mo	2	6			
W-Re*				3	
W-Re				5	
W-Re**				26	
W-Cu-Ni***	6Ni 4Cu 5Ni 2Cu 4Ni 1Cu				

\* General Electric alloy 3D. \*\* Chase Brass and Copper. \*\*\* Used as sintered.

### 5.3 Alliages Obtenus par Frittage en Phase Liquide ou par Infiltration

Pour améliorer la densification au frittage (activation) des éléments actifs peuvent être utilisés en faibles quantités. Ce sont, par ordre d'efficacité décroissante: Pd (0,25%), Ni, Rh, Pt, Ru.

D'autres combinaisons consistent plus en des juxtapositions qu'en des alliages proprement dits:

Alliages obtenus par frittage en phase liquide:

W + 1Cu + 4Ni, W + 2Cu + 5Ni, W + 4Cu + 6Ni (+ 0,2B), plus facilement usinables que le tungstène non allié, utilisés en mécanique en tant qu'alliage lourd:

W + 2,8Ni + 1,2Fe, laminable à 400-500°C.

Alliages obtenus par imprégnation-infiltration: corps de tungstène fritté poreux imprégné principalement par Ag (10 à 20%) ou Ag-28Cu. Des imprégnations par Al, Cu, Ni-Ag, Mn, sont moins intéressantes pour le cas des cols de tuyères.

## 6. PROPRIETES PHYSIQUES DES ALLIAGES

### 6.1 Composition des Alliages les Plus Avancés

Type	ThO <sub>2</sub>	TaC			
W-ThO <sub>2</sub>	1				
W-ThO <sub>2</sub>	1				
W-TaC		0,4			
	Nb	Mo	Ta	Re	C
W-Nb	0,5				
W-Mo		2,5			
W-Mo		3,5			
W-Mo		15			0,02
W-Ta			3,5		
W-Ta-Mo		12	20		
W-Nb-Mo	2	6			
W-Re *				3	
W-Re				5	
W-Re **				26	
W-Cu-Ni ***	6Ni 4Cu 5Ni 2Cu 4Ni 1Cu				

\* Alliage 3D de General Electric. \*\* Chase Brass and Copper. \*\*\* Utilisation à l'état fritté.

## 6.2 Physical Properties

	Density (lb/in <sup>3</sup> )	Melting point (°F)				
W-1ThO <sub>2</sub>	0.690	6150				
W-2ThO <sub>2</sub>	0.683	6150				
W-0.4TaC	0.696	6150				
W-0.5Nb	0.692	6140				
W-2.5Mo	0.685	5920				
W-15Mo	0.615	5950				
W-3.5Ta	0.696					
	Density (lb/in <sup>3</sup> )	Melting point (°F)	Electrical resistivity (microhm-cm)			
			70°F	2200°F	3600°F	5400°F
W-3Re*	0.699	6100	10	40	70	110
W-5Re*	0.701	6060	13	45	75	—
W-26Re*	0.704	5650	32	60	90	—
W-Cu-Ni	0.630					

\* Wire only in commercial supply:

coefficient of thermal expansion : 3.18 microinch/in °F at room temperature.

thermal conductivity : 55 Btu ft/h ft<sup>2</sup> °F at room temperature.

thermoelectric power : 1 mV per 100°F (for W-26Re as coupled with W).

This kind of wire is used principally for thermocouples.

The W/W-26Re thermocouple can be used at least up to 5430°F.

## 7. MECHANICAL PROPERTIES

7.1 Tensile Properties at High Temperatures  
(Experimental values)

	Condition <sup>(a)</sup>	70°F		2200°F		2500°F		3000°F		3500°F		4000°F	
		YS	UTSEl.	YS	UTSEl.	YS	UTSEl.	YS	UTSEl.	YS	UTSEl.	YS	UTSEl.
		(kpsi)	(%)	(kpsi)	(%)	(kpsi)	(%)	(kpsi)	(%)	(kpsi)	(%)	(kpsi)	(%)
W-1ThO <sub>2</sub>	B-F					50		38		23		14	
W-2ThO <sub>2</sub>	B-F					38	50	12	37	25		17	
	B-F-D							21	30	4			
	B-F-R	100						10	15	22			
W-0.4TaC	B-F-D					40	43	1	25	32	20		
	B-F-R					9	20	20	7	11	12		

for references see page 198

(Continued)

## 6.2 Propriétés Physiques

	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Température de fusion (°C)				
W-1ThO <sub>2</sub>	19,1	3.400				
W-2ThO <sub>2</sub>	18,9	3.400				
W-0,4TaC	19,3	3.400				
W-0,5Nb	19,2	3.395				
W-2,5Mo	19,0	3.275				
W-15Mo	17,0	3.290				
W-3,5Ta	19,3					
	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Température de fusion (°C)	Résistivité électrique (microhms-cm)			
			20°	1.200°	2.000°	3.000°
W-3Re*	19,4	3.375	10	40	70	110
W-5Re*	19,5	3.350	13	45	75	—
W-26Re*	19,8	3.120	32	60	90	—
W-Cu-Ni	17,5					

\* Fil seulement en production industrielle:

coefficient de dilatation linéaire : 5,7 (°C)

conductibilité thermique : 0,23 cal/s cm °C (à 20°C)

pouvoir thermoélectrique : 1,8 mV par 100°C (pour W-26Re par rapport à W)

Ces fils sont principalement utilisés pour thermocouples.

Le couple W/W-26Re est valable jusqu'à plus de 3.000°C.

## 7. CARACTERISTIQUES MECANIQUES DES ALLIAGES

7.1 Caractéristiques Mécaniques en Traction à Chaud  
(Valeurs expérimentales)

	Etat(a)	20°C			1.200°C			1.370°C			1.650°C			1.900°C			2.200°C		
		LE	R	A	LE	R	A	LE	R	A	LE	R	A	LE	R	A	LE	R	A
		(kg/mm <sup>2</sup> )	(%)	(kg/mm <sup>2</sup> )	(%)	(kg/mm <sup>2</sup> )	(%)	(kg/mm <sup>2</sup> )	(%)	(kg/mm <sup>2</sup> )	(%)	(kg/mm <sup>2</sup> )	(%)	(kg/mm <sup>2</sup> )	(%)	(kg/mm <sup>2</sup> )	(%)	(kg/mm <sup>2</sup> )	(%)
W-1ThO <sub>2</sub>	B-F								35			27			16			10	
W-2ThO <sub>2</sub>	B-F							27	35	12		26			18			12	
	B-F-D										15	21	4						
	B-F-R										7	11	22						
W-0,4TaC	B-F-D							28	30	1	18	22	20						
	B-F-R							6	14	20	5	8	12						

voir références (page 199)

(Voir page suivante)

	Condition <sup>(a)</sup>	70°F			2200°F			2500°F			3000°F			3500°F			4000°F		
		YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)	YS (kpsi)	UTS (kpsi)	El. (%)
W-0.5Nb	B-C				64	70	12	50	57	10	40	43	15	9	14	55	4	9	80
	B-C-D										21	28	20	7	11	30			
W-0.75Nb	B-C-D										21	30	8	7	11	10			
W-1Nb	B-C-D										15	21	20	7	13	23			
W-2Nb	B-C-D										24	33	9	9	14	8			
W-2.5Mo	C-D <sup>(1)</sup>		40	0		28	26												
	B-C										47	50	22				6	9	90
	B-C-D							30	48	5	11	18	9	3	9	40	2	6	45
W-5Mo	B-C										30	32	29	6	10	80	4	6	100
W-12Mo	B-C-D										18	30	11	6	10	18	2	6	55
W-15Mo	C-D <sup>(1)</sup>		40	0		46			43										
	B-C	160	170	3							34	37	25	9	11	80	4	6	100
W-25Mo	B-C-D							25	48	10	20	32	10	6	11	48			
W-2Ta	B-C-D										14	20	28	6	13	47			
W-4Ta	B-C-D										32	50	15	10	17	34			
W-5.3Ta	B-C-D											56			20			11	
W-20Ta-12Mo	B-C-D											68	16						
W-2Nb-6Mo	B-C-D <sup>(4)</sup>										33	38	25						
	B-C-R <sup>(4)</sup>										10	17	5						
W-3Re	F <sup>(2)</sup>	430	460	1				142			90			60			44		
(wire)	F-D	235	240	18															
	F-R	174	203	27															
W-5Re	F <sup>(2)</sup>	400	480	1				160			118			63					
(wire)	F-D	240	243	16															
	F-R	166	220	23										25	25				
W-26Re	C-D		307	7	120	11		60			32			17	28				
(wire)	C-R		200	11	71	20								17	28				
W-Cu-Ni <sup>(3)</sup>	as sintered	100																	

(a) B = forged bars

C = arc cast

D = stress-relieved

F = powder metallurgy

R = recrystallized

(1) as cast + stress-relieved.

(2) as-drawn.

(3) not for elevated temperature service.

(4) extruded.



	Etat <sup>(a)</sup>	20°C			1.200°C			1.370°C			1.650°C			1.900°C			2.200°C		
		LE	R	A	LE	R	A	LE	R	A	LE	R	A	LE	R	A	LE	R	A
		(kg/mm <sup>2</sup> )	(%)	(%)	(kg/mm <sup>2</sup> )	(%)	(%)	(kg/mm <sup>2</sup> )	(%)	(%)	(kg/mm <sup>2</sup> )	(%)	(%)	(kg/mm <sup>2</sup> )	(%)	(%)	(kg/mm <sup>2</sup> )	(%)	(%)
W-0, 5Nb	B-C				45	48	12	35	40	10	28	30	15	6	10	55	3	5	80
	B-C-D										15	20	20	5	8	30			
W-0, 7Nb	B-C-D										15	21	8	5	8	10			
W-1Nb	B-C-D										11	15	20	5	9	23			
W-2Nb	B-C-D										17	23	9	6	10	8			
W-2, 5Mo	C-D <sup>(1)</sup>		28	0		20	26												
	B-C										33	35	22				4	6	90
	B-C-D							21	34	5	8	13	9	2	6	40	1	4	45
W-5Mo	B-C										21	22	29	4	7	80	3	4	100
W-12Mo	B-C-D										13	21	11	4	7	18	1	4	55
W-15Mo	C-D <sup>(1)</sup>		28	0		32			30										
	B-C	112	119	3							24	26	25	6	8	80	3	4	100
W-25Mo	B-C-D							18	34	10	14	22	10	4	8	48			
W-2Ta	B-C-D										10	14	28	4	9	47			
W-4Ta	B-C-D										22	35	15	7	12	34			
W-5, 3Ta	B-C-D											39			14			8	
W-20Ta-12Mo	B-C-D											47	16						
W-2Nb-6Mo	B-C-D <sup>(4)</sup>										23	27	25						
	B-C-R <sup>(4)</sup>										7	12	5						
W-3Re	F <sup>(2)</sup>	300	320	1					100			63			42			31	
(fil)	F-D	165	168	18															
	F-R	108	142	27															
W-5Re	F <sup>(2)</sup>	280	336	1					112			83			44				
(fil)	F-D	168	170	16															
	F-R	116	154	23											18	25			
W-26Re	C-D		215	7		84	11		42			22			12	28			
(fil)	C-R		140	11		54	20								12	28			
W-Cu-Ni <sup>(3)</sup>	fritté		70																

(a) B = barres forgées

C = coulé à l'arc

D = recuit de détente

F = métallurgie des poudres

R = recristallisé

(1) coulé non transformé. (2) brut d'étréage. (3) non intéressant à haute température. (4) filé.

7.2 Materials Advisory Board Targets

The targets set by the Materials Advisory Board are:

	Fabricable moderate strength	High strength	For sintered material
Under optimum conditions Elongation at 70°F Tensile properties (kpsi) at 3000°F at 3500°F at 4000°F	2  YS = 15, UTS = 20 YS = 7, UTS = 10	2  YS = 25, UTS = 35 YS = 18, UTS = 28 YS = 10, UTS = 15	at 3500°F YS > 15 UTS > 22 240h life under 12 kpsi
Recrystallization temperature (1h) (°F) Notched/unnotched UTS Ductile-to-brittle bend transition temperature (4T) Bending at 300°F (base metal)	1 at 400°F  300°F 4 T	3400 1 at 400°F  300°F 4 T	

Figure 4 shows the relative position of the various semi-commercial or experimental tungsten alloys with the MAB target.

7.3 Resistance

7.3.1 Stress Rupture (kpsi). Experimental values.

Alloy	Condition (a)	2500°F			2700°F			2800°F			3000°F			3300°F		
		1h	10h	100h	1h	10h	100h	1h	10h	100h	1h	10h	100h	1h	10h	100h
W-2ThO <sub>2</sub>	B-F-R wire	40	30	24	25	18	14					9	7			
W-0.4TaC	B-F-D							32	20	15						
W-0.5Nb	B-C										23	17				
W-5Mo											18					
W-15Mo	B-C										21	23	7	14	7	4

(a) B = forged bars.

C = arc cast  
F = powder metallurgy

D = stress-relieved  
R = recrystallized

## 7.2 Spécifications du Materials Advisory Board

Les buts à atteindre fixés par le Materials Advisory Board sont:

	Alliage fabricable à résistance modérée	Alliage à haute résistance	Alliage pour pièces frittées
<i>Dans les conditions optima</i> A (%) à 20° Caractéristiques en traction à 1.650°C (kg/mm <sup>2</sup> ) à 1.900°C à 2.200°C  Température de recristalli- sation (1h) R lisse/R entaillé Température de transition ductile-fragile (en pliage 4T) Pliage à 150°C (métal de base)	2  LE = 11, R = 14 LE = 5, R = 7  - 1 à 200°C  +150°C 4 T	2  LE = 17, R = 25 LE = 13, R = 20 LE = 7, R = 11  1.870°C 1 à 200°C  +150°C 4 T	à 1.900°C LE > 11 R > 15,5 vie > 240h sous 8,4 kg/mm <sup>2</sup>

La Figure 4 (page 203) situe les positions des divers alliages de tungstène semi-commerciaux ou expérimentaux par rapport aux spécifications ci-dessus.

## 7.3 Caractéristiques de Fluage

### 7.3.1 Rupture Différée (kg/mm<sup>2</sup>). Valeurs expérimentales.

Alliage	Etat <sup>(a)</sup>	1.370°C			1.480°C			1.540°C			1.650°C			1.790°C		
		1h	10h	100h	1h	10h	100h	1h	10h	100h	1h	10h	100h	1h	10h	100h
W-2ThO <sub>2</sub>	B-F-R fil	28	21	17	18	13	10					6				
W-0,4TaC	B-F-D							22	14	11			5			
W-0,5Nb	B-C-										16	12				
W-5Mo											13					
W-15Mo	B-C										15	9	5	10	5	2,5

(a) B = barres forgées.

C = coulé à l'arc

F = métallurgie des poudres

D = recuit de détente

R = recristallisé

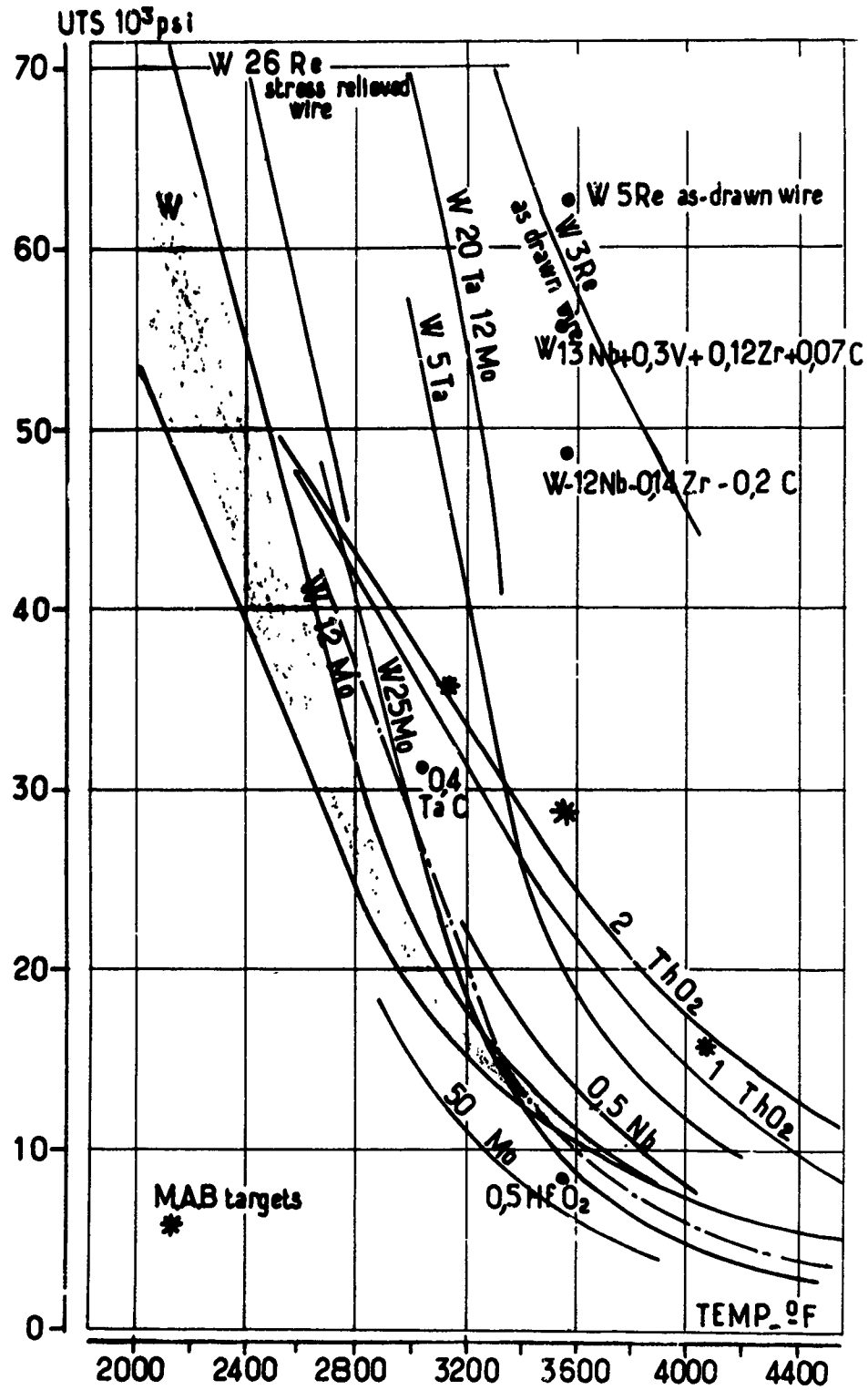


Fig.4 Tungsten base alloys. Elevated temperature UTS



## 7.3.2 Creep Stress (kpsi). Reference values

Alloy	Condition	2800°F						3000°F		3100°F
		0.5% in			1% in			1% in	2% in	1% in
		1h	10h	100h	1h	10h	100h	1h	1h	100h
W-2ThO <sub>2</sub> W-0.4TaC W-15Mo	Wire B-F-D B-C	15	9	4	21	11	6	4	14	6

## 7.4 Stress-Relief and Recrystallization

The stress-relief treatment temperatures required to increase ductility as compared with the hot-worked state depend basically on the conditions of previous fabrication.

Recrystallization temperature also depends on conditions of fabrication and on the various types of additions in the alloy (see Section 5.2).

Alloy	Condition <sup>(a)</sup>	Recrystallization temperature (°F) (1h)	Customary stress-relieving treatments
W-1ThO <sub>2</sub>	B-F-	2920	1h at 2200-2400°F
W-2ThO <sub>2</sub>	B-F-	3100-3300	1h at 2200-2400°F
W-0.4TaC	B-F-	2740-3000	30 min-1h at 2400°F
W-0.5Nb	B-C-	3200-3400	1h at 2700-2900°F
W-2Mo	B-C-	3100	
W-15Mo	B-C-	3400	1h at 2600°F
W-2Nb-6Mo	B-C-	3300-3400	
W-3Re	wire	5430	3 min at 4000°F
W-5Re	wire	5430	3 min at 4000°F
W-26Re	wire	4200-4400	

(a) B = extruded bars.

C = arc cast.

F = powder metallurgy.

### 7.3.2 Fluage (à titre indicatif) (kg/mm<sup>2</sup>)

Alliage	Etat	1.540°C						1.650°C		1.710°C
		0,5% en			1% en			1% en	2% en	1% en
		1h	10h	100h	1h	10h	100h	1h	1h	100h
W-2ThO <sub>2</sub>	fil									4
W-0,4TaC	B-F-D	11	6	3	15	8	4			
W-15Mo	B-C-							3	10	

### 7.4 Restauration et Recristallisation

Les températures des traitements de restauration permettant d'accroître la ductilité par rapport à l'état brut de travail à chaud, dépendent essentiellement des conditions de transformation antérieures.

La température de recristallisation dépend également des conditions de transformation et des différents types d'additions alliées (voir Section 5.2).

Alliage	Etat <sup>(a)</sup>	Température de recristallisation (1h) (°C)	Traitements de détente-restauration les plus courants
W-1ThO <sub>2</sub>	B-F-	1.600	1h à 1.200-1.300°C
W-2ThO <sub>2</sub>	B-F-	1.700-1.800	1h à 1.200-1.300°C
W-0,4TaC	B-F-	1.500-1.650	0,5h à 1h à 1.320°C
W-0,5Nb	B-C-	1.750-1.870	1h à 1.480-1.600°C
W-2Mo	B-C-	1.700	
W-15Mo	B-C-	1.870	1h à 1.430°C
W-2Nb-6Mo	B-C-	1.800-1.870	
W-3Re	fil	3 min à 3.000°C	3 min à 2.230°C
W-5Re	fil	3 min à 3.000°C	3 min à 2.230°C
W-26Re	fil	2.300-2.400	

(a) B = barre filée.

C = coulé à l'arc.

F = métallurgie des poudres.

W-Re wire (properties at 70°F):

		Heat treatment temperature (3 min)				
		nil	2550°F	4000°F	5400°F	
W-3Re wire	YS (kpsi)	430		210	140	
	UTS (kpsi)	460		220	160	
	El. (%)	1	2	30	3	
Dope-treated W metal wire	El. (%)	-	4	2	2	
		Heat treatment temperature (3 min)				
		nil	3200°F	4000°F	5200°F	5400°F
W-5Re wire	YS (kpsi)	400	270	230	166	137
	UTS (kpsi)	480	280	234	220	180
	El. (%)	1	5	19	23	11

### 7.5 Ductile-to-Brittle Transition

The transition temperature is subject to the same trends according to the various treatment or testing factors already mentioned for the other refractory alloys:

Alloy	Condition <sup>(a)</sup>	Ductile-to-brittle transition temperature (°F)	
		Type of test	
		Bending	Unnotched tensile
W-1ThO <sub>2</sub>	T-F-D <sup>(1)</sup>	+350	
	T-F-D <sup>(2)</sup>	+440	
	T-F-R	+675	
W-2ThO <sub>2</sub>	T-F-D <sup>(1)</sup>	+350	
	T-F-D <sup>(2)</sup>	+370	
	T-F-R	+650	
	B-F-D <sup>(3)</sup>		+480
W-0.5Nb	B-C-		+570
W-2Mo	B-C-	+550	+460
W-15Mo	B-C-		+400 (extruded)
			+350 (forged)
			+510 (extruded)
W-3Re (wire)	B-F-cold-worked	<+70	
	annealed		

for references see page 208

(Continued)



Cas des fils W-Re (caractéristiques à 20°C):

		T° de traitement thermique (3 min)				
		néant	1.400°C	2.200°C	3.000°C	
Fil W-3Re	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	300		148	98	
	R (kg/mm <sup>2</sup> )	320		154	112	
	A (%)	1	2	30	3	
Fil W non allié dopé	A (%)	-	4	2	2	
		T° de traitement thermique (3 min)				
		néant	1.750°C	2.200°C	2.900°C	3.000°C
Fil W-5Re	LE (kg/mm <sup>2</sup> )	280	190	161	116	96
	R (kg/mm <sup>2</sup> )	336	196	163	154	126
	A (%)	1	5	19	23	11

### 7.5 Transition Ductile-Fragile

La température de transition est sujette aux mêmes évolutions en fonction des divers facteurs de transformation ou d'essai déjà cités pour les autres alliages réfractaires:

Alliage	Etat <sup>(a)</sup>	Température de transition ductile-fragile (°C)	
		Type d'essai	
		Pliage	Traction lisse
W-1ThO <sub>2</sub>	T-F-D <sup>(1)</sup>	+175	
	T-F-D <sup>(2)</sup>	+225	
	T-F-R	+360	
W-2ThO <sub>2</sub>	T-F-D <sup>(1)</sup>	+175	
	T-F-D <sup>(2)</sup>	+185	
	T-F-R	+340	
	B-F-D <sup>(3)</sup>		+250
W-0, 5Nb	B-C-		+300
W-2Mo	B-C-	+290	+240
W-15Mo	B-C-		+200 (filé)
			+175 (forgé)
			+270 (filé)
W-3Re (fil)	B-F-écroui recuit	<+20	

voir references (page 209)

(Voir page suivante)

Alloy	Condition <sup>(a)</sup>	Ductile-to-brittle transition temperature (°F)	
		Type of test	
		Bending	Unnotched tensile
W-5Re	cold-worked wire	<+70	
	annealed wire		
	T-F-D	+340	
W-26Re	T-F-R	+550	
	cold-worked wire	-200	
	annealed wire	-100	
	T-F-R	+140	

(a) B = forged bars                      C = arc cast                      D = stress-relieved  
 T = sheet (up to 0.2 in thick)      F = powder metallurgy      R = recrystallized

(1) stress-relieving at 1830°F. (2) stress-relieving at 2200°F. (3) stress-relieving at 2700°F.  
 (see also Section 5.2).

## 8. CORROSION BY GASES AND CHEMICALS

### 8.1 Resistance to Oxidation

Many attempts have been made to improve the resistance of tungsten to oxidation.

Additions of Nb (optimum 15%), Ta (optimum 32%), Hf, Si (optimum 0.5%) reduce the oxidation rate, but quite inadequately.

The addition of Re is also favourable, and 5% Re reduces the oxidation rate of W metal five times but this is not sufficient.

Additions of Cr, Ti or Zr have given rather variable results in experimental work, but in any case the effect is slight. The optimum addition of Cr (9%) halves the oxidation rate of tungsten at 2200°F in air.

Additions of Fe + Ni produce no improvement.

Additions of Co and V are more or less harmful even at low contents.

The addition of more than 5% Mo is found to be very harmful.

The best combinations at 2200°F seem to be in the range W (75-95) + Nb (5-25) + Ti (0.2-12).

The addition of Ru would also appear to have a favourable effect.

Alliage	Etat <sup>(a)</sup>	Température de transition ductile-fragile (°C)	
		Type d'essai	
		Pliage	Traction lisse
W-5Re	fil écroui	<+20	
	fil recuit		
	T-F-D		
	T-F-R		
W-26Re	fil écroui	+170	
	fil recuit	+290	
	T-F-D	-130	
	T-F-R	-75	
		+60	

(a) B = barres forgées  
T = tôles (ép. ≤ 5 mm)

C = coulé à l'arc  
F = métallurgie des poudres

D = recuit de détente  
R = recristallisé

(1) détente à 1.000°C.

(2) détente à 1.200°C

(3) détente à 1.500°C

(voir également Section 3.1).

## 8. CORROSION PAR LES GAZ ET LES PRODUITS CHIMIQUES

### 8.1 Résistance à l'Oxydation

De nombreuses tentatives ont été faites en vue d'améliorer la résistance à l'oxydation du tungstène.

Les additions de Nb (optimum 15%), Ta (optimum 32%), Hf, Si (optimum 0,5%) réduisent la vitesse d'oxydation, mais de façon très insuffisante.

L'addition de Re est également favorable, mais 5% de Re ne réduisent que de 5 fois la vitesse d'oxydation du tungstène non allié, ce qui est très insuffisant.

Les additions de Cr, Ti, Zr, ont un effet assez variable, suivant les expérimentateurs, mais de toute façon très faible. L'addition optimum de Cr (9%) divise par deux la vitesse d'oxydation du tungstène à 1.200°C dans l'air.

Des additions de Fe + Ni n'apportent aucune amélioration.

Les additions de Co et V sont plus ou moins néfastes dès les faibles teneurs.

L'addition de plus de 5% de Mo apparaît très néfaste.

Les combinaisons les meilleures à 1.200°C semblent être dans le domaine W (75-95) + Nb (5-25) + Ti (0,1-12).

L'addition de Ru aurait également un effet favorable.

## 8.2 Corrosion by Chemicals

The addition of up to 30-40% tantalum does not impair tungsten's strong resistance to HF.

The liquid phase sintered alloys (4Ni 1Cu + 0.5 Ca or Al) put up a strong resistance to the various aqueous corrosives.

## 9. FABRICATION

### 9.1 Welding

Welds on the common alloys are quite as brittle as on pure tungsten metal.

Binary and ternary combinations with Re, Ta, Zr, Hf, Y, Th and C have been investigated. The transition temperature in the welded state of alloys based on W-Hf-C is lower than that of tungsten metal (300°F for the alloy W-1Hf-0.03C).

### 9.2 Brazing and Diffusion Bonding

The difficulties due to welding have caused these two techniques to be actively studied.

For brazing, the same difficulties experienced with molybdenum alloys were encountered (formation of brittle compounds - recrystallization). The following alloys have been used.

	Brazing temperature (°F)	Service temperature (°F)
Nb + 2.2B (AS 517)	4000	3500 <sup>(a)</sup>
Nb + 20Ti	4100	3500 <sup>(a)</sup>
68Mn + 16Ni + 15.5Co + 0.5B	1925	>5000 <sup>(b)</sup>
83.5Ni + 6.5Cr + 2.5Fe + 3B + 4Si + 0.15C	1925	3300 <sup>(b)</sup>
60Pd + 40Ni	—	—
62Pd + 38Cr	—	—
Diffusion sink technique { Pt-2B + W powder	2020	3800 <sup>(b)</sup>
{ Pt-Si or Pt-Bi + Mo powder	—	—
{ 50Cr + 5Ni + W powder	2500	5000

(a) The transition temperature of the base metal is increased from +600 to +725°F.

(b) After diffusion heat treatment: 4 hours at 1900-2100°F.

## 8.2 Corrosion par les Produits Chimiques

On peut seulement indiquer que l'addition de tantale (jusqu'à 30-40%) n'altère pas la bonne résistance du tungstène vis-à-vis de HF.

Des alliages frittés en phase liquide (4Ni 1Cu + 0,5 Ca ou Al) ont une bonne résistance aux différents milieux aqueux corrosifs.

## 9. MISE EN OEUVRE

### 9.1 Soudage

Les soudures sur alliages courants sont tout aussi fragiles que dans le cas du tungstène non allié.

Des combinaisons binaires ou ternaires avec Re, Ta, Zr, Hf, Y, Th, C, ont été étudiées. Des alliages basés sur W-Hf-C ont, à l'état soudé, une température de transition inférieure à celle du tungstène non allié (150°C pour l'alliage W-1Hf-0,3C).

### 9.2 Brasage et Liaison par Diffusion

Les difficultés dues au soudage font que ces deux techniques sont activement étudiées.

Pour le brasage, les mêmes difficultés que dans le cas des alliages de molybdène ont été rencontrés (formation de composés fragiles - recristallisation). On a utilisé les alliages suivants:

	Température de brasure (°C)	Température de service (°C)
Nb + 2,2 B (AS 517)	2.200	1.930 <sup>(a)</sup>
Nb + 20 Ti	2.250	1.930 <sup>(a)</sup>
68Mn 16Ni 15,5Co 0,5B	1.050	>2.750 <sup>(b)</sup>
83,5Ni, 6,5Cr 2,5Fe 3B 4Si 0,15C	1.050	1.800 <sup>(b)</sup>
60 Pd + 40 Ni	—	—
62 Pd + 38 Cr	—	—
Diffusion sink technique { Pt-2B + poudre W Pt-Si ou Pt-Bi + poudre Mo 50Cr 5Ni + poudre W	1.100 — 1.370	2.100 <sup>(b)</sup> — 2.760

(a) La température de transition du tungstène de base passe de +320°C à +380°C.

(b) Après traitement thermique de diffusion de 4h à 1.050-1.150°C.

Powders of Ni, Cr or Ti alloys are used to braze tungsten to graphite (with formation of TiC). In order to avoid these carbides, it was thought that a barrier coating of rhenium (which does not form a carbide) might be used, but firing tests were disappointing (formation of a W-Re-C alloy with a low melting point). Fillers based on Ta-ZrH<sub>2</sub>-W were also used.

For diffusion bonding at high temperature (3100-4700°F) under moderate pressure (3000 psi), various intermediate coatings have been used (Ni-Pd). Deposits of Mo-W (decomposition of carbonyls) have given interesting results (bonding achieved by 2 hours' heating at 4300°F under hydrogen atmosphere).

### 9.3 Forming

<i>Alloy</i>	<i>Forming</i>	<i>Product</i>
W-1ThO <sub>2</sub>	Hot rolling of sintered plate at 3300°F; intermediate rolling at 2900-2500°F; final rolling at 2200°F. All forming must be done red hot.	Sheet of limited dimensions down to 0.03 in thick. Bars. Wire.
W-2ThO <sub>2</sub>	Forging and swaging at 3300-2900°F for sintered rod. Rolling of sintered plate as for the 1% alloy. Extruding at 3200-4200°F.	Sheet of limited dimensions down to 0.03 in thick. Bars. Wire
W-0.4TaC	Extrusion of sintered billets at 4000°F. followed by swaging at 3100-2900°F.	Bars.
W-0.5Nb	Extrusion of arc-melted billets at 3600-4000°F (very difficult), followed by swaging (3000-2600°F). or forging (2800-2500°F).	Bars.
W-2-3Mo	Rolling of cast billets at 2400-2000°F. Extrusion easier than with 0.5Nb. T-sections have been extruded at 3200°F.	Sheet. Bars.

(Continued)

Des poudres d'alliages Ni, Cr, ou Ti sont utilisées pour braser le tungstène au graphite (il y a formation de TiC). Pour éviter ces carbures, on a pensé utiliser une couche barrière de rhénium (qui ne forme pas de carbure), mais les essais de tir ont été décevants (formation d'un alliage à bas point de fusion W-Re-C). On a utilisé également des joints à base de Ta-ZrH<sub>2</sub>-W.

Pour les liaisons par diffusion à haute température (1.700 à 2.600°C) sous pression modérée (2 kg/mm<sup>2</sup>), on a utilisé des couches intermédiaires diverses (Ni-Pd). Des dépôts de Mo-W (décomposition de carbonyles) ont donné des résultats intéressants (liaison réalisée par chauffage de 2h à 2.350°C sous hydrogène).

### 9.3 Fabricabilité - Production

Alliage	Fabricabilité	Production
W-1ThO <sub>2</sub>	Laminage à chaud de plaques frittées à 1.800°. Laminage intermédiaire à 1.600-1.400°C; laminage final à 1.200°C. Tout formage doit être effectué au rouge.	Tôles de dimensions limitées jusqu'à e = 0,8 mm. Barres Fils
W-2ThO <sub>2</sub>	Forgeage et swaging à 1.800-1.600°C pour barreaux frittés. Laminage des plateaux frittés comme pour alliage à 1%. Filage à 1.800-2.300°C.	Tôles de dimensions limitées jusqu'à e = 0,8 mm. Barres Fils
W-0,4TaC	Filage à 2.200°C de billettes frittées, suivi de swaging à 1.700-1.600°C.	Barres
W-0,5Nb	Filage des billettes fondues à l'arc à 1.980-2.200°C (très difficile) suivi de swaging (1.650-1.450°C) ou de forgeage (1.500-1.350°C).	Barres
W-2-3Mo	Laminage de billettes coulées à 1.300-1.000°. Filage plus facile que le 0,5Nb. Des "T" ont été filés à 1.760°C.	Tôles Barres

(Voir page suivante)

<i>Alloy</i>	<i>Forming</i>	<i>Product</i>
W-15Mo	Extrusion of cast or sintered metal at 3600-4000°F, followed by forging at 2800-2200°F.	Arc-melted ingots of 12 in dia. Bars.
W-3Re	Sintered metal worked by swaging from 3000°F (beginning) to 1600°F (end). Fine wire can be bent cold.	Wire.
W-26Re	Arc-melted metal forged at 2800°F and rolled from 2800°F to 1800°F.	Sheet. Wire.

#### 9.4 Machining

The machining of the alloys presents the same difficulties as for tungsten metal.

But the special alloys obtained by liquid phase sintering or by infiltration machine far more easily.

#### 10. COMPARISON OF THE TENSILE STRENGTH OF REFRACTORY METALS AND THEIR ALLOYS

For purposes of general comparison, although ultimate tensile strength at high temperatures is only one of the major factors by which a heat-resistant alloy can be characterised, Figure 5 shows the relative positions of the different refractory metals and alloys, while Figure 6 makes a comparison on the basis of the ratio between ultimate tensile strength and density.



<i>Alliage</i>	<i>Fabricabilité</i>	<i>Production</i>
W-15Mo	Filage du métal coulé ou fritté à 2.000-2.200°C, puis forgeage à 1.500-1.200°C.	Lingots fondus à l'arc de Ø 300. Barres
W-3Re W-5Re	Métal fritté travaillé par swaging de 1.600°C (début) à 850°C (fin). Les fils fins peuvent être pliés à froid.	Fil
W-26Re	Métal fondu à l'arc forgé à 1.500°C, puis laminé de 1.500 à 900°C.	Tôle Fil

#### 9.4 Usinage

*L'usinage* des alliages présente les mêmes difficultés que celui du tungstène non allié.

Cependant, les alliages spéciaux obtenus par frittage en phase liquide ou par infiltration, s'usinent beaucoup plus facilement.

#### 10. COMPARAISON GENERALE DES METAUX ET ALLIAGES REFRACTAIRES

A titre de comparaison générale, et bien que la charge de rupture en traction à haute température ne soit qu'un des facteurs majeurs permettant de caractériser un alliage résistant à chaud, la Figure 5 présente les positions relatives des différents métaux et alliages réfractaires, et sur la Figure 6 la comparaison est faite sur la base du rapport charge de rupture/densité.

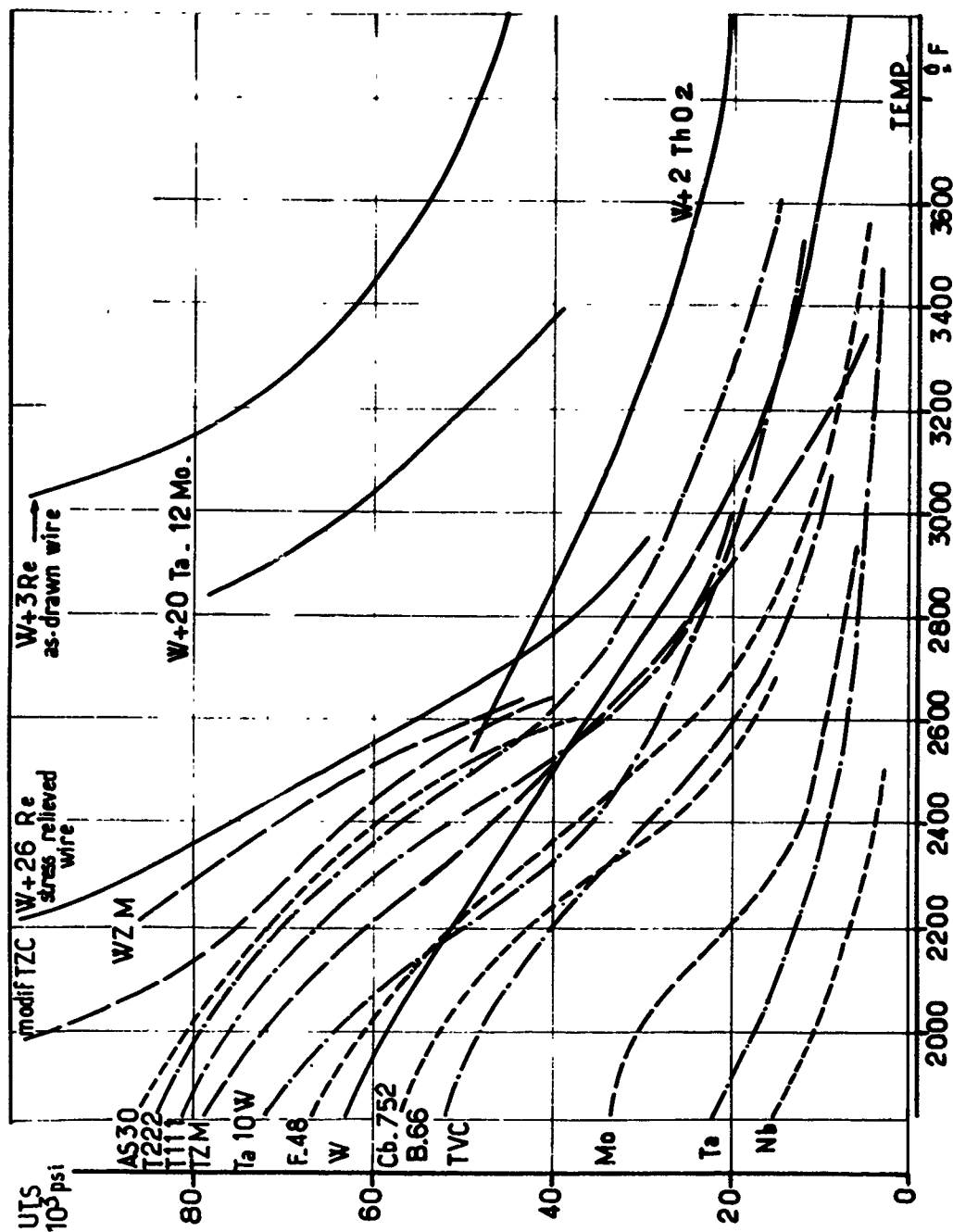


Fig. 5 Refractory alloys. Elevated temperature UTS

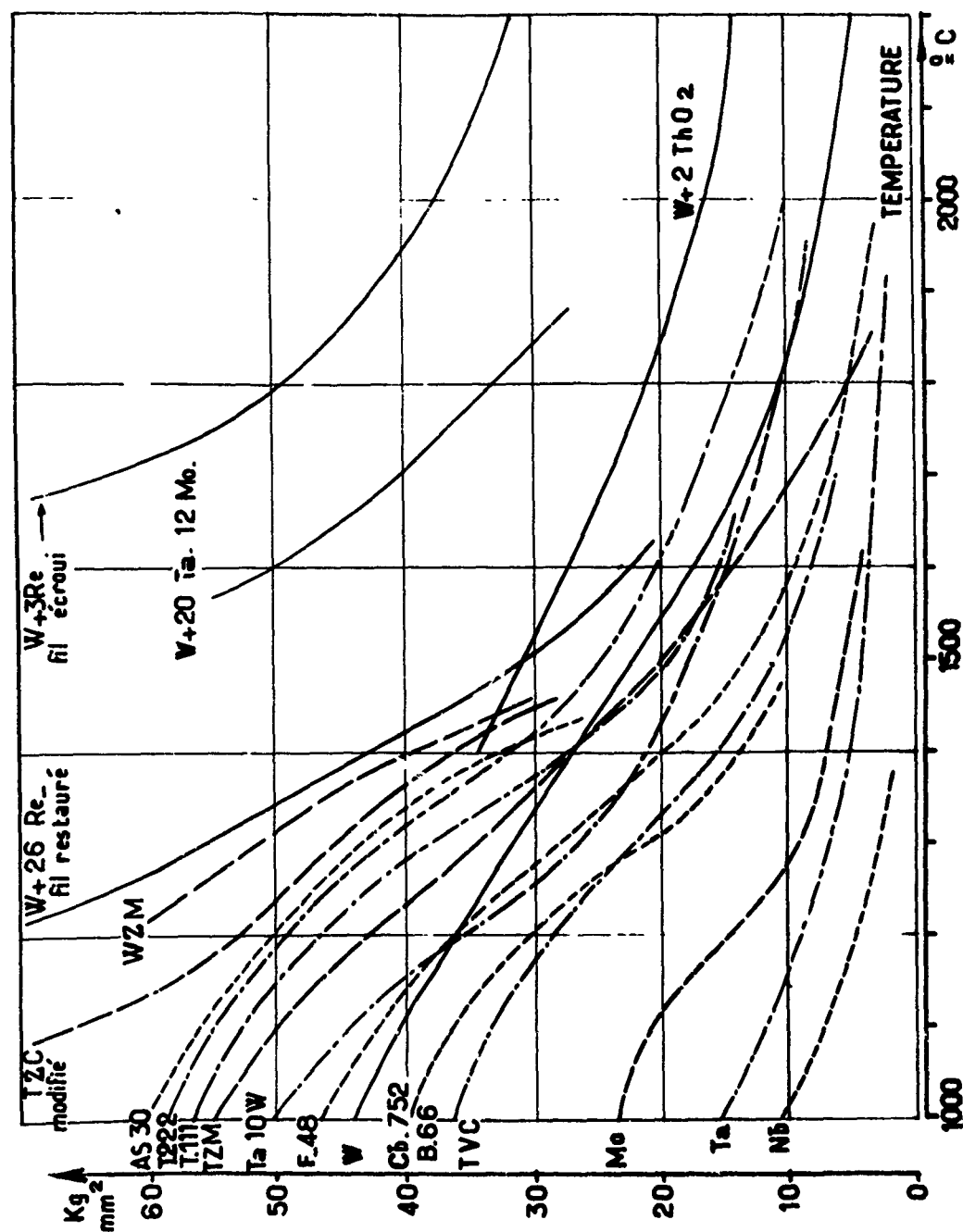


Fig. 5 Alliages réfractaires. Charges de rupture en traction

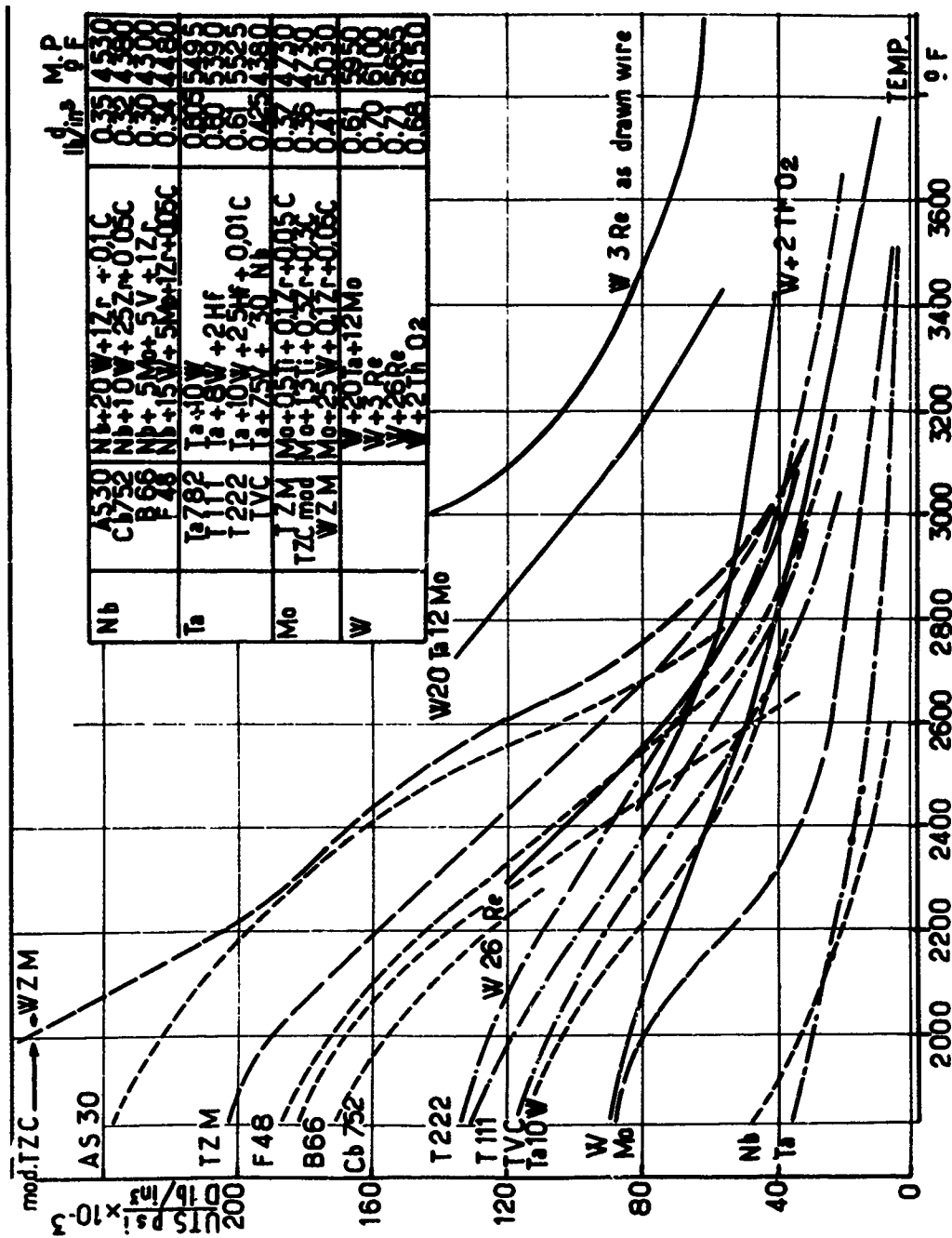


Fig. 6 Refractory alloys. UTS/density Ratio

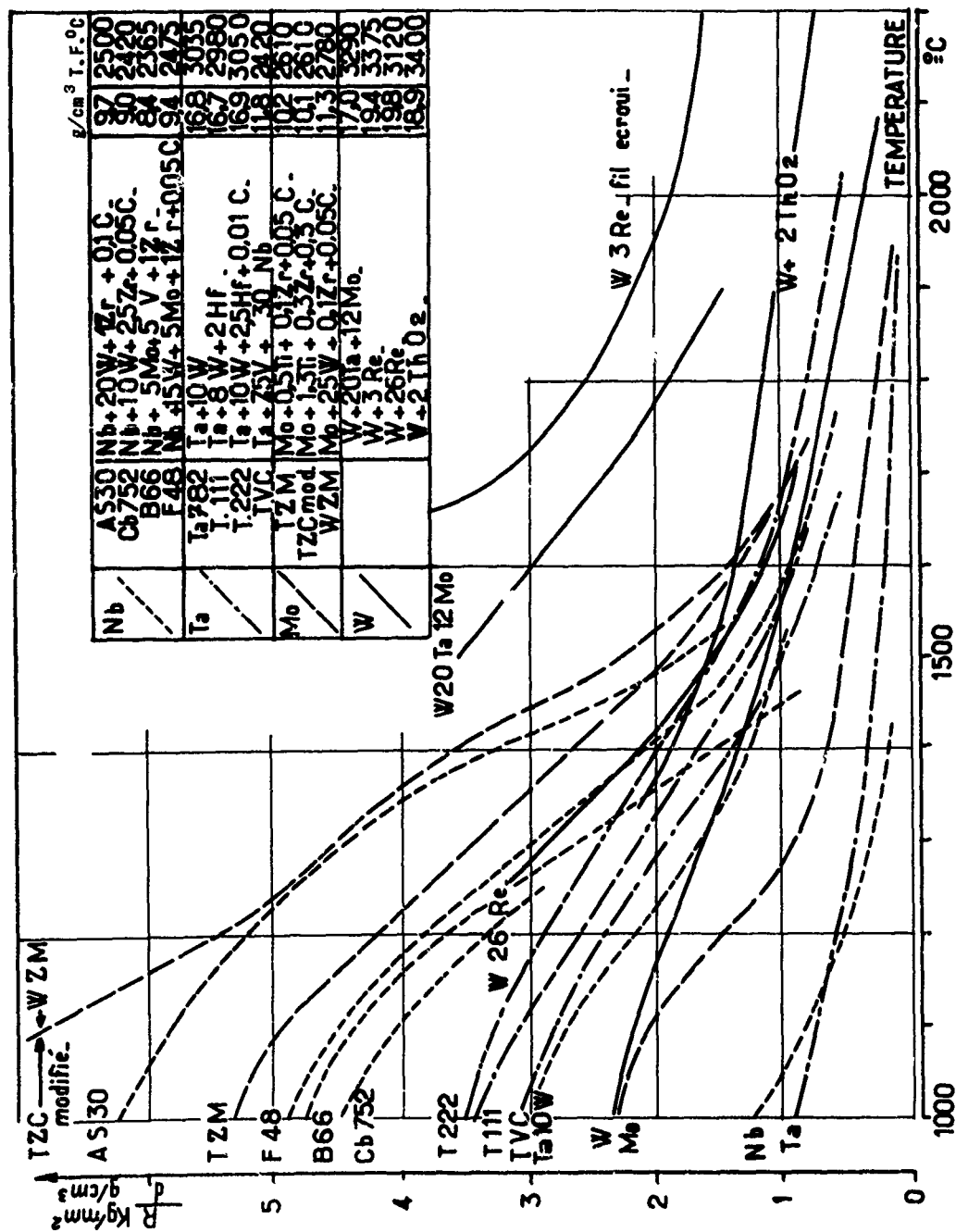


Fig. 6 Alliages réfractaires. Résistance rapportée à la densité

## CHAPTER V - PROTECTIVE COATINGS

### 1. GENERAL

#### 1.1 Essential Requirements for Protective Coatings

Studies aimed at perfecting protective coatings for refractory metals are dominated by the fact that the metal to be protected is very highly reactive to oxygen and, consequently, any imperfection in the coating (whether initial or developed during use) renders it completely valueless in a relatively short time. To be of any real practical use, a protective coating must therefore fulfil a great number of conditions, the chief of which are:

1. The coating must obviously not react, or must react only to a limited and controlled extent (pre-oxidation treatment) with its immediate environment (mainly oxygen or air) over the entire temperature range from room temperature to the required working temperatures. The effect known as "pest oxidation" must not occur within any intermediate temperature range\*.
2. The coating must provide effective protection, i.e., it must prevent or reduce any diffusion of reactive gases into the base metal and must be firmly bonded to the base metal with no porous areas, flaws, cracks or other defects (in certain cases the presence of fine cracks is not always considered to warrant rejection).
3. At working temperatures, the coating must prevent or reduce any diffusion of the base metal towards the surface (this generally involves the use of multiple coatings, the inner layers of which act as barriers).
4. At working temperatures, the coating itself must not tend to diffuse deeply into the base metal, with the consequent risk of modifying its various properties.
5. Environmental conditions: temperature (which may be fairly or even very high), pressure (which may be very high or very low) and the nature of the gases present play a decisive part in the resistance of the protective coating.

---

\* Temperature of rapid decomposition in air (pest):

$\text{MoSi}_2$  900-1470°F (formation of  $\text{MoO}_3$  +  $\text{SiO}_2$  powder)

$\text{WSi}_2$  1470-2200°F

Aluminides of Nb or Ta 1000-1800°F

Beryllides of Nb 1000-1800°F.

## CHAPITRE V - REVETEMENTS PROTECTEURS

### 1. GENERALITES

#### 1.1 Exigences Auxquelles Doit Répondre un Revêtement Protecteur

La mise au point de revêtements protecteurs sur les métaux réfractaires est dominée par le fait que le métal à protéger est éminemment réactif avec l'oxygène, et par suite, toute imperfection du revêtement (soit au départ, soit créée en service) est absolument rédhibitoire à plus ou moins brève échéance. Un revêtement protecteur utilisable en service doit donc répondre à de multiples conditions, dont les principales sont:

1. Le revêtement protecteur ne doit évidemment pas réagir, ou d'une façon limitée acceptable et contrôlée (traitement de pré-oxydation), avec le milieu ambiant (principalement oxygène ou air) et ceci sur tout le domaine de température allant de la température ambiante à la température de service considérée; il ne doit pas présenter dans une zone de température intermédiaire le phénomène de "pest-oxydation".
2. Le revêtement doit être efficacement protecteur, c'est-à-dire: qu'il doit éviter ou réduire toute diffusion des gaz réactifs vers le métal de base, qu'il doit être bien lié au métal de base et ne doit pas comporter, ni porosités, manques, criques et autres défauts (dans certains cas la présence de fines criques n'est cependant pas toujours considérée comme rédhibitoire).
3. Aux températures de service, le revêtement protecteur doit éviter ou réduire toute diffusion du métal de base vers sa surface (d'où généralement l'utilisation de couches multiples dont les couches internes jouent le rôle de barrières).
4. Aux températures de service, le revêtement protecteur ne doit pas lui-même avoir tendance à diffuser profondément dans le métal de base, risquant de modifier ses différentes caractéristiques.
5. Les conditions du milieu ambiant: température (qui peut être moyenne ou très élevée), pression (qui peut être forte ou très faible), nature des gaz, ont un rôle déterminant quant à la tenue du revêtement protecteur.

---

\* Température de décomposition rapide dans l'air (pest):

$\text{MoSi}_2$  480-800°C (formation de  $\text{MoO}_3$  + poudre  $\text{SiO}_2$ )

$\text{WSi}_2$  800-1.200°C

aluminures de Nb ou Ta 540-680°C

berylliures de Nb 540-980°C.

6. The processes employed for applying the protective coating (particularly the effects of heating and heat treatments subsequent to application for the purpose of bonding the coating to the base metal by the controlled diffusion effect) must be prevented from adversely affecting the base metal (especially its ductility and mechanical strength) by causing contamination or recrystallization.

7. The effects referred to in the foregoing paragraphs 2, 3, 4 and 6 may be strongly influenced by minor additions to the composition of the coating and by the composition of the refractory alloy to be protected.

8. The presence of a coating must produce as little change as possible in properties of the base metal, such as mechanical properties, ductility, ductile-to-brittle transition, creep or fatigue).

9. At the same time, the coating must be able to follow any movements of the base metal. It must therefore have:

a certain amount of tensile and bending ductility at room temperature and at high temperatures;

a coefficient of expansion compatible with that of the base metal;

high resistance to thermal shock and thermal cycling;

high resistance to mechanical shock.

On these last two points, the base-metal/coating combination must be regarded as one material.

10. As the conditions mentioned in Section 2 are frequently difficult to meet in full, any deficiency must be capable of being remedied by "self-healing" properties or by the remote protection effect produced by the actual presence of the coating.

11. Examination of the physical properties of the coating (emissivity in particular) must not be neglected.

12. The method of applying the coating must be suitable for practical conditions: pieces of complex shape, sharp edges, etc. Where assembly is required, it is necessary to consider:

- the problem of joining up, if the different parts of the structure are treated before assembly;

- the problem of coating a pre-assembled structure (dimensions, penetration of coating into joints).

13. The problem of the inspection of coatings before they are brought into service requires further study.

14. Finally, in order to make comparison more comprehensive, the laboratory testing of protective coatings must be standardised\*.

---

\* See, for instance, the Materials Advisory Board Report MAB 189M "Evaluation Procedures for Screening Coated Refractory Metal Sheet", (15th February, 1963).



6. Les processus d'application du revêtement protecteur (en particulier les effets de chauffage et les traitements thermiques postérieurs à l'application, utilisés pour réaliser l'accrochage du revêtement par phénomène de diffusion contrôlée) ne doivent pas non plus avoir une influence néfaste sur le métal de base (particulièrement sur sa ductilité et sa résistance mécanique) en provoquant par exemple, soit des contaminations, soit une recristallisation.

7. Les phénomènes mis en jeu dans les points 2-3-4-6 ci-dessus peuvent être fortement influencés par des additions mineures dans la composition du revêtement et par la composition de l'alliage réfractaire à protéger.

8. La présence d'un revêtement protecteur ne doit modifier qu'aussi peu que possible les diverses caractéristiques (caractéristiques mécaniques - ductilité - transition ductile-fragile - fluage - fatigue) du métal de base.

9. En même temps, le revêtement protecteur doit pouvoir suivre les mouvements du métal de base. Il doit donc posséder:

une certaine ductilité en traction ou en flexion à la température ambiante et à haute température;

un coefficient de dilatation compatible avec celui du métal de base;

une bonne résistance au choc thermique et au cyclage thermique;

une bonne résistance au choc mécanique.

Pour les deux points ci-dessus, on doit considérer le couple métal de base-revêtement comme un tout.

10. Les exigences du point 2 étant le plus souvent très difficiles à respecter intégralement, cette défaillance doit pouvoir être compensée par des propriétés d'auto-réparation ou de protection à distance par simple effet de présence.

11. L'examen des propriétés physiques du revêtement (et particulièrement le pouvoir émissif) ne doit pas être négligé.

12. La méthode d'application du revêtement protecteur doit être adaptable à la pratique: pièces de forme complexes, problème des "edges". Dans le cas d'assemblage, il y aura lieu d'envisager:

- le problème posé par les liaisons, si les différentes parties de la structure sont traitées avant d'être assemblées;

- le problème posé par le revêtement d'une structure préalablement assemblée (dimensions - pénétration du revêtement dans les joints).

13. Le problème du contrôle des revêtements avant mise en service est à mettre au point.

14. Enfin, pour permettre une comparaison plus compréhensive, les essais de laboratoire effectués sur revêtements doivent être standardisés.\*

---

\* Voir, par exemple, Materials Advisory Board rapport MAB 189M "Evaluation Procedures for Screening Coated Refractory Metal Sheet" (Feb. 15, 1963).

## 1.2 Brief Review of the Most Advanced Protective Coatings

The protection of refractory metals may be approached from the following basic angles:

- (a) Mechanical cladding of the surface with foil;
- (b) Electroplating of metals, alloys or alloy + cermet combinations in one or more layers;
- (c) Cementation-type coating (either with powder or in the gaseous phase) in one or more steps, followed by thermal diffusion treatment - with special mention of siliciding and chromizing;
- (d) Dipping in a molten metal or a slurry;
- (e) Painting or spraying with a slurry;
- (f) Plating by immersion in molten salts;
- (g) Metallisation spraying (flame or plasma method), generally in several passes;
- (h) Ceramic, porcelain or enamel type coatings, principally by electrophoresis, followed by sintering.

Two or more of these processes may be combined to give multilayer protection.

All the above processes have been applied, with varying degrees of success, to the four refractory metals and their alloys.

There is no ideal protective coating which fulfils all the conditions set out in Section 1.1. The most suitable coating has to be studied and selected according to the special conditions of forming and use envisaged.

The protective coatings which have given the most promising results are listed below, with their performances.

## 2. PROTECTIVE COATINGS FOR NIOBIUM AND NIOBIUM ALLOYS

### 2.1 Types of Coating

Three main types of protective coating seem to be worth while, the principal problem to be considered being that of re-entry and the second being that of turbine blades:

coating by spray metallisation;

coating by dipping in a molten metal or slurry;

coating of the type: cementation + diffusion treatment.

## 1.2 Brève Revue des Systèmes Protecteurs Actuellement les Plus Avancés

La protection des métaux réfractaires peut être envisagée par les moyens de base suivants:

- (a) Placage mécanique de tôles minces sur la surface;
- (b) Electrodeposition de métaux, d'alliages, ou de combinats d'alliage-cermet, en couche unique ou multicouches;
- (c) Dépôts du type cémentation (soit dans une poudre, soit en phase gazeuse) uni- ou multi-couches, suivis de traitement thermique de diffusion. Avec mention particulière de la siliciuration et de la chromisation;
- (d) Dépôt par trempé dans un métal fondu ou dans une bouillie;
- (e) Application au pinceau d'une bouillie, ou par projection.
- (f) Dépôt par immersion en sels fondus;
- (g) Application par métallisation par projection (flamme ou plasma), en général multicouches;
- (h) Dépôts du type céramique ou porcelaine ou émaux, principalement par électrophorèse, suivis de frittage.

Deux ou plusieurs de ces processus peuvent être combinés pour obtenir des revêtements multicouches.

Tous ces procédés ont été appliqués avec plus ou moins de succès aux quatre métaux réfractaires et à leurs alliages.

Il n'existe pas de revêtement protecteur idéal, répondant à toutes les conditions énumérées en Section 1.1. Le revêtement devra être étudié ou choisi en fonction des conditions particulières de mise en oeuvre et de service envisagées.

Les revêtements protecteurs ayant donné les résultats les plus prometteurs, et leurs performances, sont mentionnés ci-après.

## 2. REVETEMENTS PROTECTEURS POUR NIOBIUM ET ALLIAGES DE NIOBIUM

### 2.1 Types de Revêtements

Trois types principaux de revêtements semblent valables, le problème principal examiné étant celui de la ré-entrée, et en second lieu celui des aubes de turbine:

- dépôts type métallisation par projection;
- dépôts au trempé en métal fondu ou en bouillie;
- dépôts type cémentation + traitement de diffusion.

A general picture is given by the following table:

<i>Class</i>	<i>Organisation</i>	<i>Reference</i>	<i>Type</i>
Sprayed coating	Union Carbide Union Carbide General Electric	LM5 LM5G Syst. 400	Alloy Mo-Si-Cr-Al-B Alloy Nb-Ti-Cr-Ni-Al + LM5 Oxide of Al + glass
Coating by hot-dipping or by slurry	Sylvania General Electric General Electric and McDonnell Naval Research Laboratory North American Aviation	Syl 30* Aldico LB2* - NAA-85	Al-Sn Al-Si or Al-Cr-Si Al-Cr-Si Zn or Zn-Al Al + ceramic
Silicide base coating	Chance Vought Chromalloy Chromising Pratt and Whitney Thompson Ramo Wooldridge Pfaulder Boeing General Telephone and Electronics	V VI* VII W2* Durak KA* PWC* TRW* PFR 2M* - R 506* R 508	Modified by Cr-B or Cr-Al Modified by Mo-Cr Modified by Mo (Ti-Si) + Cr Modified by Cr-Ti Modified by Cr or Cr-Mo Preliminary titanisation

\* Coatings with the best general properties.

### 2.1.1 Spray Metallisation

#### LM5 (Union Carbide - Linde)

Powder of a previously sintered alloy (Mo 40% - Si 40% - Cr 8% - Al 10% - B 2%) sprayed with oxy-acetylene flame or plasma-arc.

Protection<sup>†</sup>: 1000h at 2100°F, 100h at 2700°F.

*Advantage*: good oxidation resistance.

*Disadvantage*: limitations of flame-spraying processes from the point of view of shapes and regularity - very sensitive to thermal and mechanical shock - little self-healing effect.

#### LM5G (Union Carbide)

Duplex: under-coating of the alloy G418 (Nb 42% - Ti 29% - Cr 11% - Ni 9% - Al 9%) or D947 (Nb 44% - Ti 31% - Cr 10% - Ni 10% - Al 5%) topped with a coating of LM5.

Protection: 1000h at 2100°F, 200h at 2700°F.

<sup>†</sup> The term "protection", as used here and elsewhere in this chapter, applies to tests in still air at atmospheric pressure, unless otherwise stated.

Une vue d'ensemble est donnée par le tableau suivant:

Classe	Organisation	Repère	Type
Revêtement par projection	Union Carbide Union Carbide General Electric	LM5 LM5G Syst. 400	Alliage Mo-Si-Cr-Al-B Alliage Nb-Ti-Cr-Ni-Al + LM5 Oxyde d'Al + verre
Revêtement au trempé ou par bouillie	Sylvania General Electric General Electric et McDonnell Naval Research Laboratory North American Aviation	Syl 30* Aldico LB2* - NAA-85	Al-Sn Al-Si ou Al-Cr-Si Al-Cr-Si Zn ou Zn-Al Al + céramique
Revêtement à base de siliciure	Chance Vought Chromalloy Chromizing Pratt and Whitney Thompson Ramo Wooldridge Pfaudler Boeing General Telephone and Electronics	V IV* VII W3* Durak KA* PWC* TRW* PFR 2M* - R 506* R 508*	Modifié par Cr-B ou Cr-Al Modifié par Mo-Cr Modifié par Mo (Ti-Si) + Cr Modifié par Cr-Ti Modifié par Cr ou Cr-Mo Titanisation préalable

\* Revêtements présentant les meilleures caractéristiques d'ensemble.

### 2.1.1 Métallisation par Projection

#### LM5 (Union Carbide - Linde)

Poudre d'un alliage préalablement fritté (Mo 40% - Si 40% - Cr 8% - Al 10% - B 2%) projetée par flamme oxyacétylénique ou au plasma-arc.

Protection†: 1.000h à 1.150°C - 100h à 1.500°C.

Avantage: bonne résistance à l'oxydation.

Inconvénient: limitation des processus par flame-spraying du point de vue des formes et de la régularité - très sensible aux chocs thermiques ou mécaniques - très peu auto-réparateur (self-healing).

#### LM5G (Union Carbide)

Duplex: couche de base d'alliage G418 (Nb 42% - Ti 29% - Cr 11% - Ni 9% - Al 9%) ou D947 (Nb 44% - Ti 31% - Cr 10% - Ni 10% - Al 5%) et couche extérieure de LM5.

Protection: 1.500h à 1.150°C - 200h à 1.500°C.

† Le terme "protection" utilisé ici et dans la suite s'applique à un essai en air calme, à la pression atmosphérique, sauf précision contraire.

*Advantages:* retains the high oxidation resistance of LM5 and stands up better to thermal shock (will stand 30 immersions in cold water from 2100°F).

*Disadvantage:* still has the limitations of the flame-spraying process as regards shapes.

#### FPLD - System 400 (General Electric)

Aluminium oxide + glass as a binder. Firing at 2500-2700°F.

Protection: 500h at 2300°F, 100h at 2500°F.

*Advantages:* plasticity good at temperatures over 2000°F - can be applied to Nb or alloys without distinction - little interaction with base metal up to 2550°F.

*Disadvantages:* owing to the method of application it is not very successful on complicated shapes, sharp angles, etc. High firing temperature.

#### 2.1.2 Hot-Dipping

##### Syl 30 (Sylvania)

On Nb and F48: "titanisation" (pack) treatment, followed by immersion in a molten alloy Al-Cr-Si or Al-Sn (Sy 34S).

On D31: no previous surface treatment - immersion in a molten Al-Cr-Ti alloy.

In both cases, it is finished by one hour's diffusion heat treatment at 1900°F under argon atmosphere in a mixture of Al and  $Al_2O_3$ .

*Thickness:* 25-100 microns.

Protection: 300h at 2300°F, 25h at 2500°F.

*Advantages:* satisfactory protection up to 2500°F - uniform thickness - little effect on metallurgical properties of the base metal - cold plasticity fairly good.

*Disadvantages:* "titanisation" needed - high temperatures for application and heat treatment - difficult to apply to complex shapes - effect of thermal shock rather harmful at 2500°F.

##### Aldico (General Electric)

Immersion (3 minutes) in the molten alloy Al-Si15 or Al-Cr10-Si12 (at 1700°F) with flux. Diffusion heat treatment under vacuum (1h at 1900°F).

Protection: 10h at 2500°F.

*Advantage:* applicable to Nb metal and to F48, F50 and FS82.

*Disadvantages:* inter-diffusion - rather limited protection.

*Avantages:* conserve la bonne résistance à l'oxydation du LM5 et améliore la tenue au choc thermique (tenue de 30 trempes à l'eau froide depuis 1.150°C).

*Inconvénient:* reste soumis aux limitations de forme du flame-spraying.

#### FPLD - System 400 (General Electric)

Oxyde d'aluminium + verre formant liant - cuisson à 1.350-1.500°C.

Protection: 500h à 1.260°C - 100h à 1.370°C.

*Avantages:* bonne plasticité à température supérieure à 1.100°C-applicable sans distinction à Nb ou alliages. Peu d'interaction jusqu'à 1.400°C avec le métal de base.

*Inconvénients:* du fait du processus d'application, très peu de succès sur formes complexes, angles aigus, etc. - température élevée de cuisson.

#### 2.1.2 Immersion

##### Syl 30 (Sylvania)

Sur Nb et F48: traitement de "titanisation" (pack), puis trempé dans un alliage fondu Al-Cr-Si ou Al-Sn (Sy 34S).

Sur D31: pas de traitement de surface préalable - trempe dans un alliage fondu Al-Cr-Ti.

Dans les deux cas, on termine par un traitement thermique de diffusion de 1h à 1.040°C sous argon dans un mélange Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

*Epaisseur:* 25 à 100 microns.

Protection: >300h à 1.250°C - 25h à 1.370°C.

*Avantages:* protection satisfaisante jusqu'à 1.370°C - épaisseur uniforme - peu d'effet sur les caractéristiques métallurgiques du métal de base - plasticité assez bonne à froid.

*Inconvénients:* nécessité de "titaniser" - température élevée d'application et de traitement thermique - difficilement applicable aux formes complexes - effet quelque peu néfaste du choc thermique à 1.370°C.

##### Aldico (General Electric)

Trempe (3 minutes) dans alliage fondu Al-Si15 ou Al-Cr10-Si12 (à 925°C) sous flux - traitement thermique de diffusion sous vide (1h à 1.040°C).

Protection: 10h à 1.370°C.

*Avantage:* applicable à Nb non allié, de même qu'à F48, F50, FS82.

*Inconvénients:* interdiffusion - protection assez limitée.

LB2 (General Electric)

Immersion in a metal slurry formed from the powdered alloy Al-Cr10-Si12 + acetone + xylene + binder (bentone) - or may be painted on - drying followed by painting with an Al paste (Reynolds 30 LN) or second dip - final diffusion heat treatment (1 hour at 1900°F under argon atmosphere). Average thickness: 75 microns.

Protection: 10h at 2500°F (slightly improved by electro-plating base metal with silver) 2h at 2600°F.

*Advantages:* easy to apply at low temperatures and adaptable to complex shapes. An experimental rudder assembly in F48 was given this type of coating. Little effect on metallurgical properties of protected metal.

*Disadvantages:* rather limited protection - not very effective on the alloy FS82 - thick, uneven coating.

PWC 1 (Pratt and Whitney)

Application by immersion in a molten alloy of Al-Cr.

Protection: 1500h at 1800°F.

*Advantages:* limited interaction with base metal - plasticity good at 1800°F.

*Disadvantages:* maximum protection temperature limited - difficult to apply to complicated shapes.

Zinc (Naval Research Laboratory)

Applied by immersion in molten zinc or zinc vapour. Diffusion heat treatment 24h at 1600°F.

Protection: 1000h at 1800°F, 700h at 2000°F, 150h at 2200°F. (Alloy Zn 10% Al).

*Advantages:* simple to apply, self-healing at temperatures over 1600°F.

*Disadvantages:* working temperature limited to 2000-2200°F - formation of brittle intermetallic compounds with base niobium (disadvantage somewhat reduced by using the alloys Zn-Ti, Zn-Zr, Zn-Al or Zn-Ni-Al).

Aluminide (North American Aviation) NAA 85

Deposit (by spraying, dipping or painting) of a slurry of aluminium (or alloy) powder + ceramic, in an organic liquid - diffusion heat treatment: 1h at 1900°F under argon atmosphere.

Protection: more than 5h at 2600°F.



LB2 (General Electric)

Trempe dans une bouillie formée de poudre de l'alliage Al-Cr10-Si2 + acétone + xylène + liant (bentone) (ou peut être passée au pinceau) - séchage - puis peinture avec une pâte d'Al (30 LN de Reynolds) ou nouveau trempé - enfin traitement thermique de diffusion (1h à 1.040°C sous argon). Epaisseur moyenne: 75 microns.

Protection: 10h à 1.370°C (légèrement améliorée avec électroplacage d'argent sur le métal de base) - 2h à 1.400°C.

*Avantages:* application facile à basse température et adaptable aux formes complexes. Un "Rudder Assembly" en F48 expérimental a reçu ce type de revêtement - peu d'action sur les caractéristiques métallurgiques du métal protégé.

*Inconvénients:* protection assez limitée - peu efficace sur alliage FS82 - revêtement épais et irrégulier.

PWC1 (Pratt and Whitney)

Application au trempé dans un alliage Al-Cr fondu.

Protection: 1.500h à 1.000°C.

*Avantages:* interaction limitée avec le métal de base - bonne plasticité à 1.000°C.

*Inconvénients:* température maximum de protection limitée - difficilement applicable aux formes complexes.

Zinc (Naval Research Laboratory)

Application au trempé dans le zinc fondu ou en vapeur. Traitement thermique de diffusion 24h à 870°C.

Protection: 1.000h à 1.000°C - 700h à 1.100°C - 150h à 1.200°C (alliage Zn + 10% Al).

*Avantages:* application simple - auto-réparateur aux températures supérieures à 870°C.

*Inconvénients:* température de service limitée à 1.100-1.200°C - formation de composés intermétalliques fragiles avec le niobium de base (désavantage quelque peu réduit en utilisant des alliages Zn-Ti, Zn-Zr, ou Zn-Al ou Zn-Ni-Al).

Aluminiure (North American Aviation) NAA85

Dépôt (par projection, trempé ou peinture) d'une bouillie de poudre d'aluminium (ou alliage) + céramique, dans un liquide organique - traitement thermique de diffusion: 1h à 1.040°C sous argon.

Protection: supérieure à 5h à 1.430° (sur FS82).

*Advantages:* Easy to apply - adaptable to complex shapes - no action on metallurgical properties of the protected metal - little pest effect - stands up to more than 0.25h at 2300°F in  $10^{-5}$  torr vacuum.

*Disadvantage:* thick, uneven coating.

#### Aluminide (Pratt and Whitney)

Cathodic deposition of aluminium in a bath of  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (+ 10-20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 1360-1800°F. Final diffusion heat treatment: 4-8h at 1600-1750°F.

Protection: more than 50h at 2400°F - 25 hours at 2550°F.

Improvement of pest effect is possible by addition of 3-5% Si.

#### 2.1.3 Cementation and Diffusion

Silicide of Nb alone is not very effective (resistance to oxidation distinctly inferior to that of silicide of Mo).

Silicide (Chance Vought)  $\left\{ \begin{array}{ll} \text{Vought II} & \text{Si-Cr-Al} \\ \text{Vought IV} & \text{Si-Cr-B} \end{array} \right.$

Pack-cementation type silicide, with possible use of a protective inert gas. Operated in two cycles of 16h at 1900°F - followed by diffusion heat treatment in air: 32h at 1900°F, 1h at 2000°F.

Average thickness 50 microns.

Protection: 150h at 2000°F on D14 - 2h at 2500°F. May be brought up to 10h at 2600°F by using an even more complex process involving an additional top coating of Cr-Al or Cr-B or Cr-B-Fe.

*Advantages:* uniform thickness, very thin - can be applied to small pieces of complex shape - little appreciable effect on the metallurgical properties of the base metal - can be applied to Nb, Nb-1Zr, C103 and D13.

*Disadvantages:* complex multicycle process - protection limited at temperatures over 2400°F. Strong embrittlement of B66.

#### PWC2 (Pratt and Whitney)

Silicide modified by Ti + chromizing.

Average thickness: 50 microns.

#### W2 (modified) (Chromalloy)

Vapour-coating in hydrogen atmosphere, followed by diffusion. Temperature about 2100°F. Details of the process have not been released. It is probably a Mo silicide with a chromium addition.

*Avantages:* application facile - adaptable aux formes complexes - pas d'action sur les caractéristiques métallurgiques du métal protégé - pest-phenomenon peu marqué - tenue de plus de 0,25h à 1.250°C sous vide de  $10^{-5}$  torr.

*Inconvénient:* revêtement épais et irrégulier.

#### Aluminiure (Pratt & Whitney)

Dépôt cathodique d'aluminium dans un bain fondu de  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (+ 10 à 20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) à 730-1.000°C. Traitement final de diffusion 4 à 8h à 870-980°C.

Protection: plus de 50h à 1.300°C - 25h à 1.400°C.

Amélioration possible de la "pest" par addition de 3-5% Si.

#### 2.1.3 *Cementation et Diffusion*

Le siliciure de Nb seul est peu efficace (résistance à l'oxydation nettement inférieure à celle du siliciure de Mo).

Siliciure (Chance Vought)  $\left\{ \begin{array}{ll} \text{Vought II} & \text{Si Cr Al} \\ \text{Vought IV} & \text{Si Cr B} \end{array} \right.$

Siliciuration du type pack-cementation pouvant utiliser un gaz neutre protecteur. Opérée en deux cycles de 16h à 1.040°C - suivie d'un traitement thermique de diffusion dans l'air de 32h à 1.040°C + 1h à 1.090°C.

Epaisseur moyenne: 50 microns.

Protection: 150h à 1.100°C sur D-14. 2h à 1.370°C. Peut atteindre 10h à 1.430°C en utilisant un processus encore plus complexe amenant le dépôt d'une couche extérieure supplémentaire de Cr-Al ou Cr-B ou Cr-B-Fe.

*Avantages:* épaisseur uniforme et très fine - applicable à de petites pièces de forme complexe - effet peu sensible sur les caractéristiques métallurgiques du métal de base - applicable à Nb, Nb-1Zr, C103, D31.

*Inconvénients:* processus complexe multicycle - protection limitée à température supérieure à 1.300°C. Forte fragilisation de l'alliage B66.

#### PWC2 (Pratt and Whitney)

Siliciure modifié par Ti + chromisation.

Epaisseur moyenne: 50 microns.

#### W3 modifié (Chromalloy)

Vapor-deposition dans une atmosphère d'hydrogène, suivie de diffusion. Température de l'ordre de 1.150°C. Les détails du procédé ne sont pas révélés. Il s'agit probablement d'un siliciure de Mo avec adjonction de chrome.

Average thickness: 80 microns.

Protection: 1300h at 1800°F - 250h at 2000°F - 150h at 2450°F - 100h at 2500°F.

*Advantages:* very thin even coating - applied in a single treatment - applicable to very large dimensions.

*Disadvantages:* Operation in hydrogen atmosphere leads to considerable brittleness in the base metal - application not very useful for alloys containing  $T_i$  or Zr - brittle at temperatures below 2000°F - limited protection at temperatures over 2550°F.

#### Durak KA (Chromizing)

Vapour-coating with a modified Mo silicide in hydrogen atmosphere. Details of the process are not released.

Protection: 3h at 2700°F (on alloy FS82).

<i>Advantages:</i>	} as modified W2
<i>Disadvantages:</i>	

#### Modified Silicide (Thompson Ramo Wooldridge)

This process is basically a multi-coat application in the vapour phase under vacuum conditions:

first coating - titanisation by deposit of "KF activated titanium powder pack" type, 8h at 2100°F, in  $10^{-2}$  vacuum.

formation by "KF activated pack" process of a coating of Cr-Ti (50/50) or Cr-Ti-Si or Cr-Ti-Al: 8h to 24h at 2300°F at pressure of 1.5 torr.

finally, siliciding in the vapour phase under previously formed vacuum. 5h at 2150°F, with KF activator.

Average thickness: 60 microns.

Protection: on D31 or D41 ....	100 - 200h at 2000°F	
	250 - 100h at 2300°F	
	100 - 80h at 2500°F	
	15h at 2600°F	
	5h at 2700°F	
	1h at 2800°F	
on F48 .....	50h at 2500°F	
on Nb metal ....	40h at 2500°F	
on D14	{ 150h at 2300°F } cyclic	
	{ 25h at 2600°F } test	

Epaisseur moyenne: 80 microns.

Protection: 1.300h à 1.000°C - 250h à 1.100°C - 150h à 1.350°C - 100h à 1.370°C.

*Avantages:* couche uniforme et très mince -- application en un seul traitement -- applicable à de plus grandes dimensions.

*Inconvénients:* s'effectue en atmosphère d'hydrogène, d'où fragilisation importante du métal de base -- application peu fructueuse aux alliages contenant Ti ou Zr -- fragile à température inférieure à 1.100°C -- protection limitée à température supérieure à 1.400°C.

#### Durak KA (Chromizing)

Vapor-deposition d'un siliciure de Mo modifié en atmosphère d'hydrogène. Les détails du procédé ne sont pas révélés.

Protection: 3h à 1.470°C (sur alliage FS82).

<i>Avantages:</i>	} comme W2 modifié
<i>Inconvénients:</i>	

#### Siliciure modifié (Thompson Ramo Wooldridge)

Il s'agit basiquement d'un processus d'application multicouches en phase vapeur sous vide:

première couche de "titanisation" par dépôt type "KF activated titanium powder pack" 8h à 1.140°C, sous vide de  $10^{-2}$  torr.

puis formation par "KF activated pack" d'une couche de Cr-Ti (50/50) ou Cr-Ti-Si ou Cr-Ti-Al - 8h à 24h à 1.260°C, sous pression de 1,5 torr.

enfin siliciuration en phase vapeur sous vide préalable: 5h à 1.175°C, avec KF activator.

Epaisseur moyenne: 60 microns.

Protection: sur D31 ou D41 ....	100 à 200h à 1.090°C	
	250 - 100h à 1.260°C	
	100 - 80h à 1.370°C	
	>15h à 1.430°C	
	5h à 1.480°C	
	1h à 1.540°C	
sur F48 .....	50h à 1.370°C	
sur Nb non allié ....	40h à 1.370°C	
sur D14 .....	{ 150h à 1.260°C	} essai cyclique
	{ 25h à 1.430°C	

*Advantages:* dense, uniform coating, but relatively thick - adaptable to complex shapes - good protection at 2500°F. Pre-oxidation treatment appreciably improves resistance to thermal shock. No change in the creep resistance of FS82 at 2500°F.

*Disadvantages:* coating cycle very complex - need to operate in vacuum - very brittle at room temperature - high coating temperature, giving bad effect on metallurgical properties at room temperature and particularly on ductile-to-brittle transition temperature. Example: uncoated B66: -200°F; coated B66: +170°F; coated and oxidised 72h at 2500°F: +275°F. Creep resistance at high temperatures is unchanged.

FS85 also becomes brittle.

The bending capacity of D43 at room temperature however is not affected.

#### PFR (1-1M-2M) (Pfaudler)

Silicide modified by Cr or Cr-Mo - pack-diffusion process - treatment in two steps: one pre-coating (cementation type) and the other simultaneous coating of silicon and other elements in hydrogen atmosphere.

Average thickness: 50 microns.

Protection: may be as much as 26h at 2600°F, 2-4h at 3000°F (on D31 alloy).

*Advantage:* good resistance at high temperatures.

*Disadvantages:* varying degree of brittleness due to hydrogen (especially for alloys FS82 - FS85 - B66), but the bending capacity of D43 is not affected. Complex process varying according to alloy.

#### AMFKOTE-3 (American Machine and Foundry)

Process not clearly indicated - application must be followed by diffusion heat treatment.

Protection: 125h at 2500°F - 10h at 2800°F - 8h at 3000°F (on Nb metal).

*Advantage:* may be applied by all techniques (pack cementation, hot-dipping, painting, spraying) - stands up well at high temperatures.

#### Modified Silicide (Boeing). Di-Sil

Siliciding reaction in fluidised bed with iodine as carrier gas - working in previously prepared vacuum - temperature: 1900°F.

Emissivity improved by additional coating of SiC + SiO<sub>2</sub>.

Thickness: 35 microns.

*Avantages:* couche uniforme et dense, mais relativement épaisse - adaptable aux formes complexes - bonne protection à 1.370°C. Un traitement de pré-oxydation améliore nettement la résistance au choc thermique - Pas de modification de la résistance au fluage à 1.360°C du FS82.

*Inconvénients:* cycle de dépôt complexe - nécessité d'opérer sous vide - très fragile à 20°C - température de dépôt élevée, d'où effet néfaste sur les caractéristiques métallurgiques à l'ambiante, et en particulier sur les températures de transition ductile-fragile. Exemple: B66 non revêtu: -130°C - B66 revêtu: + 80°C - B66 revêtu et oxydé 72h à 1.370°C: + 135°C. La résistance au fluage à chaud n'est pas changée.

Le FS85 est également fragilisé.

La capacité de pliage à 20° du D43 n'est cependant pas modifiée.

#### PFR (1-1M-2M) (Pfaudler)

Siliciure modifié par Cr ou Cr-Mo - processus par pack-diffusion - traitement en un temps ou en deux temps, l'un de précoating (type cémentation), l'autre de codéposition de silicium + autres éléments en atmosphère d'hydrogène.

Epaisseur moyenne: 50 microns.

Protection: peut atteindre 26h à 1.430°C, 2 à 4h à 1.650°C (sur alliage D31).

*Avantage:* bonne tenue à haute température.

*Inconvénients:* fragilisation plus ou moins importante par l'hydrogène (particulièrement alliage FS82 - FS85 - B66); la capacité de pliage du D43 n'est cependant pas affectée. Processus complexe - variable suivant l'alliage.

#### AMFKOTE-3 (American Machine and Foundry)

Processus non précisé - l'application doit être suivie d'un traitement thermique de diffusion.

Protection: 125h à 1.370°C - 10h à 1.550°C - 8h à 1.650°C (sur Nb non allié).

*Avantage:* peut être appliqué par toutes les techniques (pack-cémentation - hot-dipping - painting - spraying) - bonne tenue à haute température.

#### Siliciure modifié (Boeing). Di-Sil

Réaction de siliciuration en bain fluidisé avec l'iode comme gaz porteur - enceinte préalablement mise sous vide - température: 1.040°C.

Amélioration de l'émissivité par couche supplémentaire de SiC + SiO<sub>2</sub>.

Epaisseur 5 microns.

Protection: 3h at 2700°F (on FS82).  
4h at 2700°F (on D36).

*Advantages:* protected metal is not embrittled - strict control of reaction temperatures - reduced treatment time - can be applied to complex shapes.

Modified Silicide (General Telephone and Electronics). R506  
R508 (Ag-Si-Al)

Preliminary titanisation - Slurry application.

Average thickness: 70 to 250 microns.

*Advantages:* excellent protection on D43 and C129 Y (70h at 2600°F)  
some self-healing properties at 2600°F  
very little embrittlement of B66.

#### 2.1.4 Metal Cladding

For high temperatures (over 3000°F), further consideration is being given to the use of cladding with Pt or Pt-10Rh, by means of a special cold-rolling process (Metals and Controls).

#### 2.2 Performance of Coatings and Effect of Transition Temperature

The following tables show some comparative results obtained in the performance of various protective coatings on various niobium alloys:

*Performances of protective coatings on Nb, D31 and F48*

Coating		Average life (in hours) in cyclic tests in air at					
		2300°F			2500°F		
		Nb	D31	F48	Nb	D31	F48
Sylcor	Al-Cr-Si (+ Ti)	30	200	>300	30	20	10
General Electric	LB2	15	200	30	2	20	5
Vought	Vought II	7	10	10	3	2	2
Chromalloy	W2	2	10	10	2	20	2
TRW	(Cr-Ti) 311	>300	>300	>300	>300	300	300
Chromizing	Durak	20	15	20	2	20	2



Protection: 3h à 1.480°C (sur FS82).  
4h à 1.480°C (sur D36).

*Avantages:* pas de fragilisation du métal protégé - contrôle strict des températures de réaction - temps de traitement réduit - applicable à formes complexes.

Siliciure modifié (General Telephone and Electronics). R506  
R508 (Ag-Si-Al)

Titanisation préalable. Application par bouillie.

Epaisseur moyenne: 70 à 250 microns.

*Avantages:* excellente protection pour D43 et C129 Y (70h à 1.420°C)  
quelques propriétés d'autoréparation à 1.420°C  
très peu de fragilisation dans le cas du B66.

#### 2.1.4 Métaux Plaqués

On envisage à nouveau, pour les hautes températures (supérieures à 1.650°C) l'utilisation de placages de Pt ou Pt-10 Rh, obtenus par un procédé spécial de laminage à froid (Metals and Controls).

#### 2.2 Performances des Revêtements et Influence sur le Métal de Base

Les tableaux ci-après rassemblent quelques résultats relatifs aux performances de revêtements protecteurs sur divers alliages de niobium:

##### *Performances de revêtements protecteurs sur Nb, D31 et F48*

Revêtement		Durée de vie moyenne (h) en essais cycliques dans l'air à					
		1.260°C			1.370°C		
		Nb	D31	F48	Nb	D31	F48
Sylcor	Al-Cr-Si (+ Ti)	30	200	>300	30	20	10
General Electric	LB2	15	200	30	2	20	5
Vought	Vought II	7	10	10	3	2	2
Chromalloy	W2	2	10	10	2	20	2
TRW	(Cr-Ti) Si1	>300	>300	>300	>300	300	300
Chromizing	Durak	20	15	20	2	20	2

*Performances of protective coatings on alloy D14<sup>(1)</sup>  
(sheet 0.03 in thick)*

Coating	Average life (in hours) in cyclic tests in air at (°F)				Bending on 4T <sup>(1)</sup>			Life (in hours) after bending at 70°F			
					As re- ceived	Pre-oxidised		at 2000°F		at 2600°F	
	1600	2000	2300	2600		50h at (°F) 2000	10h at (°F) 2600	bending angle 2°	10° <sup>(5)</sup>	bending angle 2°	10° <sup>(5)</sup>
Chromalloy W2	>150 <sup>(2)</sup>	18	6	1-9	M	M	B	>72	11	11	1
McDonnell LB2	4	16	5	2	B	M <sup>(4)</sup>	M <sup>(4)</sup>	6	3	2	2
Pfaudler (Cr-Mo) Sil	>150	60	1-17	10	B	B	B	>72	3	5	2
Pratt-Whitney (Ti-Si) Cr	>150	35	3-19	2	AB	AB	M <sup>(4)</sup>	>72	8	5	5
General Telephone (Ti) Sil	60	20	70	19	B	AB	AB	31	6	10	26
Thompson Ramo Ti (Cr-Ti) Sil	>150	>150	>150	27	B	B	B	>72	1	>30	22
Vought Si (Cr-B-Fe) Sil	>150 <sup>(2)</sup>	150	18	12	M	B	AB	>72	1	2	2

(1) TAPCO tests (Navy Buweps Contract)

(2) One sample lasted only four hours

(3) M = bad, AB = fairly good, B = good (no cracks)

(4) Coating became useless during pre-oxidation

(5) All coatings were cracked to some extent after this bending test.

*Performances of protective coatings on alloys  
FS85, B66 and D43<sup>(1)</sup> (sheet)*

Coating	Base Alloy	Average life (in hours) in cyclic tests at (°F)			
		1600	2000	2300	2600
Pfaudler (Cr) Sil (1 cycle)	D43	>150	150	63	4
	B66	150	48	6	2-24
	FS85				1-6
Pfaudler (Cr) Sil (2 cycles)	D43	5 >150	150	24	4
	B66	6	26	5-24	1
Thompson Ramo (Cr-Ti) Sil	D43	>150	>150	125	24
	B66	70 >150	>150	>150	36
	FS85				50

(1) TAPCO tests.

*Performances de revêtements protecteurs sur alliage D14<sup>(1)</sup>  
(tôle de 0,75 mm d'épaisseur)*

Revêtement	Durée de vie moyenne (h) en essais cycliques dans l'air à				Pliage à 4T <sup>(3)</sup>			Durée de vie (h) (après pliage à 20°C)			
	870°	1.090°	1.260°	1.430°	Etat de récep- tio.n	Préoxydé		à 1.090°		à 1.430°	
						50h à 1.090°	10h à 1.430°	Pliage de 2°	10° <sup>(5)</sup>	Pliage de 2°	10° <sup>(5)</sup>
Chromalloy W2	>150 <sup>(2)</sup>	18	6	1-9	M	B	B	>72	11	11	1
McDonnell LB2	4	16	5	2	B	M <sup>(4)</sup>	M <sup>(4)</sup>	6	3	2	2
Pfautler (Cr-Mo) Sil	>150	60	1-17	10	B	B	AB	>72	3	5	2
Pratt-Whitney (Ti-Si) Cr	>150	35	3-19	2	AB	AB	M <sup>(4)</sup>	>72	8	5	5
General Telephone (Ti) Sil	60	20	70	19	B	AB	AB	31	6	10	26
Thompson Ramo Ti (Cr-Ti) Sil	>150	>150	>150	27	B	B	B	>72	1	>30	22
Vought Si (Cr-B-Fe) Sil	>150 <sup>(2)</sup>	150	18	12	M	B	AB	>72	1	2	2

(1) Essais de TAPCO (contrat Navy Buweps)

(2) Un échantillon n'a tenu que 4h

(3) M = mauvais, AB = assez bon, B = bon (pas de criques)

(4) Revêtement mis hors d'usage au cours de la pré-oxydation

(5) Tous les revêtements sont plus ou moins criqués après ce pliage.

*Performances de revêtements protecteurs sur alliages  
FS85, B66 et D43<sup>(1)</sup> (tôles)*

Revêtement	Alliage de base	Durée de vie moyenne (h) en essais cycliques dans l'air à			
		870°C	1.090°C	1.260°C	1.430°C
Pfautler (Cr) Sil (1 cycle)	D43	>150	150	63	4
	B66	150	48	6	2-24
	FS85				1-6
Pfautler (Cr) Sil (2 cycles)	D43	5 >150	150	24	4
	B66	6	28	5-24	1
Thompson Ramo (Cr-Ti) Sil	D43	>150	>150	125	24
	B66	70 >150	>150	>150	36
	FS85				50

(1) Essais de TAPCO

*Influence of TRW coating on bend transition temperature (in °F)*

<i>Alloy</i>	<i>Base metal (stress-relieved sheet)</i>	<i>After heating in vacuum equivalent to coating process</i>	<i>With Thompson Ramo type coating</i>
FS82	-420	-420	-420
D14	-420	-420	-200
D43	-200	-110	-40
B66	-200	-110	+180
D31	-110	+30	+90
F48	+100	+150	+210

*Influence of various coatings on bend transition  
temperature (°F)*

<i>Coatings</i>		<i>Alloy D31<sup>(1)</sup></i>			<i>Alloy F48<sup>(2)</sup></i>		
		<i>coated</i>	<i>coated + treated 2h at 2500°F in vacuum</i>	<i>coated + oxidised 2h at 2500°F in air</i>	<i>coated</i>	<i>coated + treated 2h at 2500°F in vacuum</i>	<i>coated + oxidised 2h at 2500°F in air</i>
Sylcor	Al-Cr-Si (+ Ti)	-75	-75	-50	+120	+140	+150
General Electric	LB2	-75	-20	+150	+160	+70	+150
Vought	Vought II	-5	+15	+150	+150	+100	+150
Chromalloy	W2	+230	+70	+150	+300	+150	+440
TRW	(Cr-Ti) Sil	+90	+230	+180	+150	+250	+230
Chromizing	Durak	+90	+30	+170	+300	+150	+180

(1) For bare base metal, the transition temperature is: -110°F

(2) For bare base metal, the transition temperature is: +100°F

### 3. PROTECTIVE COATINGS FOR TANTALUM AND TANTALUM ALLOYS

#### 3.1 Types of Coating

The most advanced types of protective coatings are based on aluminides, beryllides and silicides. Silicide of tantalum alone is not a sufficient protection.

*Influence du revêtement TRW sur la température de transition en pliage*

<i>Alliage</i>	<i>Métal de base (tôle restaurée)</i>	<i>Après chauffage sous vide équivalent au processus de revêtement</i>	<i>Avec un revêtement type Thompson Ramo</i>
FS82	-195°C	-195°C	-195°C
D14	-195	-195	-130
D43	-130	-80	-40
B66	-130	-80	+80
D31	-80	0	+32
F48	+40	+66	+100

*Influence de différents revêtements sur la température  
de transition en pliage (en °C)*

<i>Revêtements</i>		<i>Alliage D31<sup>(1)</sup></i>			<i>Alliage F48<sup>(2)</sup></i>		
		<i>revêtu</i>	<i>revêtu + traité 2h 1.370°C sous vide</i>	<i>revêtu + oxydé 2h 1.370°C dans l'air</i>	<i>revêtu</i>	<i>revêtu + traité 2h 1.370°C sous vide</i>	<i>revêtu + oxydé 2h 1.370°C dans l'air</i>
Sylcor	Al-C1-Si (+ Ti)	-60	-60	-45	+40	+60	+65
General Electric	LB2	-60	-30	+65	+70	+20	+65
Vought	Vought II	-20	-10	+65	+65	+40	+65
Chromalloy	W2	+110	+20	+65	+150	+65	+230
TRW	(Cr-Ti) S11	+30	+110	+80	+65	+120	+110
Chromizing	Durak	+30	0	+75	+150	+65	+80

(1) Pour le métal de base nu, la température de transition est -80°C

(2) Pour le métal de base nu, la température de transition est +40°C

### 3. REVETEMENTS PROTECTEURS POUR TANTALE ET ALLIAGES DE TANTALE

#### 3.1 Types de Revêtements

Les types les plus avancés de revêtements protecteurs sont à base d'aluminiure, bérylliure ou siliciure. Le siliciure de tantale seul n'est cependant pas suffisamment protecteur.

A general picture is given by the following table:

Class	Organisation	Reference	Type
Aluminide	General Telephone and Electronics	G4 G5 G6 G14	Al + 11Si Al + 10Si + 10 Cr Al + 25Si Al + 5Ti + 5Cr } immersion
		35S - - -	Sn50-Al45-Si5 90 (Sn + 25Al) - 10 (MoAl <sub>3</sub> ) 90 (Sn + 25Al) - 10 (TaAl <sub>3</sub> )
Beryllide	General Telephone and Electronics	-	Be modified
Silicide	Battelle, General Telephone and Electronics Chromalloy	- R506	modified by V, B, Mn or Al preliminary titanisation
		W2m*	modified by Mo, Cr
Miscellaneous	Value Engineering	-	Cr + ceramic

\* Coatings possessing the best general characteristics.

### 3.1.1 Aluminides (General Telephone and Electronics)

- (a) Application by immersion in molten Al alloy at 1700°F (G3: Al metal; G4: Al + 11% Si; G5: Al + 10% Si + 10% Cr; G6: Al + 25% Si; G14: Al + 5% Ti + 5% Cr) followed by vacuum diffusion treatment or "pack-calorizing" heat treatment in Al or Al alloy powder + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 - 4h at 1900 - 2200°F).
- (b) Alloys on Sn-Al base (G21: Al 10% - Sn 90%; 34S: Al 25% Si; 40S: Al 25% - Sn 75%; 35S: Al 45% - Si 5% - Sn 50%). The sprayed alloy may be modified by additions of Ta or Mo to give the complexes: 90 (Sn + 25 Al) - 10 (MoAl<sub>3</sub>) or 90 (Sn + 25Al) - 10 (TaAl<sub>3</sub>).

Application by hot-dipping, flame-spraying or spray suspension in a lacquer, followed by diffusion heat treatment in vacuum (30 min to 1h at 1900°F).

Thickness: 50-150 microns.

Protection: G14 } more than 10h at 2700°F.  
G21 }  
34S } more than { 100h at 2800°F (on Ta and Ta-10W)  
40S } { 9h at 3000°F  
2h at 3200°F

Une vue d'ensemble est donnée par le tableau suivant:

Classe	Organisation	Repère	Type
Aluminiure	General Telephone and Electronics	G4 G5 G6 G14	Al + 11 Si Al + 10Si + 10Cr Al + 25Si Al + 5Ti + 5Cr } au trempé
		35S - - -	Sn50 Al45 Si5 90 (Sn + 25Al) 10 (MoAl <sub>3</sub> ) 90 (Sn + 25Al) 10 (TaAl <sub>3</sub> )
Bérylliure	General Telephone and Electronics	-	Be modifié
Siliciure	Battelle General Telephone and Electronics Chromalloy	- R506	modifié par V, B, Mn, Al titanisation préalable
		W2m*	modifié par Mo, Cr
Divers	Value Engineering	-	Cr + céramique

\* Revêtements présentant les meilleures caractéristiques d'ensemble.

### 3.1.1 Aluminiures (General Telephone and Electronics)

- (a) Application au trempé dans alliage d'Al fondu à 930°C (G3: Al non allié - G4: Al + 11% Si - G5: Al + 10% Si + 10% Cr - G6: Al + 25% Si - G14: Al + 5% Ti + 5% Cr), suivie d'un traitement de diffusion sous vide ou d'un traitement thermique de "pack-calorizing" dans poudre d'Al ou d'alliage + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 à 4h à 1.040 - 1.200°C).
- (b) Alliages à base Sn-Al (G21: Al 10% - Sn 90%. 34S: Al 50% - Sn 50%. 40S: Al 25% - Sn 75%. 35S: Al 45% - Si 5% - Sn 50%). L'alliage projeté peut être modifié par additions de Ta ou Mo pour obtenir les complexes 90 (Sn + 25 Al) 10 (MoAl<sub>3</sub>) ou 90 (Sn + 25 Al) 10 (TaAl<sub>3</sub>).

Application au trempé, ou par flame-spraying, ou par projection en suspension dans une laque, suivie d'un traitement thermique de diffusion sous vide (0,5 à 1h à 1.040°C).

Epaisseur: 50 à 150 microns.

Protection: G14 } plus de 10h à 1.480°C  
G21 }  
34S } plus de { 100h à 1.540°C (sur Ta et Ta-10W)  
40S } { 5h à 1.650°C  
          { 2h à 1.750°C

*Advantages:*

- easy to apply;
- effective protection at high temperature - plasticity good at high temperature;
- self-healing for Al-Sn alloys;
- good low-temperature properties for Al-Sn alloys;
- no embrittlement of the base metal (Ta metal or Ta + 10W);
- good resistance to impact.

*Disadvantages:*

- properties poor at low temperatures for G14;
- alloy Ta-10Hf-5W is rendered brittle by 34S;
- instability at low pressures (the vapour pressure of tin at 2800°F is about 3 mmHg). Minimum acceptable pressures are:

2600°F	2700°F	2850°F
3 mmHg	6 mmHg	12 mmHg

*3.1.2 Beryllides (General Telephone and Electronics)*

Applied by vaporisation of beryllium in a vacuum (2 - 4h at 2000°F); subsequent diffusion heat treatment does not appear necessary.

Protection: (on Ta-10W): about 100h at 2600°F  
20h at 2700°F

*Disadvantages:*

- obligation to work under vacuum conditions;
- extreme brittleness from 70 to 2200°F - affords no protection in this temperature range;
- brittleness induced by diffusion into base metal.

*3.1.3 Silicides*AMFKOTE 4 (American Machine and Foundry)

See Niobium: AMFKOTE 3.

Protection (on Ta metal): 125h at 2400°F  
10h at 2800°F  
7h at 3000°F

*Advantage:* self-healing.

Modified Silicide (Battelle)

Coating by pack cementation technique 4h + 12h at 2200°F diffusion heat treatment. Additions of Mn, V, B or Al.

Average thickness: 100 microns.



*Avantages:*

- application facile;
- protection efficace à haute température - bonne plasticité à chaud;
- auto-réparation pour les Al-Sn;
- bonnes caractéristiques aux basses températures pour les Al-Sn;
- pas de fragilisation pour le métal de base (Ta non allié ou Ta + 10W);
- bonne résistance à l'impact.

*Inconvénients:*

- mauvaises caractéristiques aux basses températures pour G14;
- fragilisation de l'alliage Ta-10Wf-5W par le 34S;
- instabilité aux basses pressions (la tension de vapeur de l'étain à 1.545°C est d'environ 3 mm de Hg). Les pressions minima acceptables sont:

1.430°C	1.480°C	1.570°C
3 mmHg	6 mmHg	12 mmHg

*3.1.2 Béryllure (General Telephone and Electronics)*

Application par vaporisation de béryllium sous vide (2 à 4h à 1.090°C); un traitement thermique de diffusion ultérieur n'apparaît pas nécessaire.

Protection (sur Ta-10W): environ 100h à 1.430°C  
20h à 1.480°C

*Inconvénients:*

- obligation d'opérer sous vide;
- très grande fragilité de 20 à 1.200°C et non protecteur dans cette zone de température;
- fragilisation par diffusion dans le métal de base.

*3.1.3 Siliciures*AMFKOTE 4 (American Machine and Foundry)

Voir Niobium: AMFKOTE 3.

Protection (sur Ta non allié): 125h à 1.300°C  
10h à 1.530°C  
7h à 1.650°C.

*Avantage:* auto-réparateur.

Siliciure modifié (Battelle)

Dépôt par pack-cementation, de 4h + 12h, à 1.200°C + traitement thermique de diffusion. Additions de Mn, V, B, Al.

Épaisseur moyenne: 100 microns.

Protection: 100h at 2200°F  
 24h at 2700°F  
 13h at 2950°F (unmodified silicide).

*Advantages:*

- stands up well to high temperatures;
- self-healing (on alloys);
- does not impair mechanical properties of base metal at room temperature;

*Disadvantages:*

- causes embrittlement of base metal (better behaviour for tantalum alloys containing V, Nb or W);
- very brittle at room temperature;
- poor protection (pest) at moderate temperatures (life of 5h at 1800°F), but this is reduced by modification with vanadium.

Modified W2 (Chromalloy)

See Niobium.

Protection: more than 1h at 2700°F.

*Disadvantage:* causes embrittlement of base metal.

Cr-Ti-Si (Thompson Ramo)

See Niobium.

Protection: 30h at 2700°F.

R506 (General Telephone and Electronics)

Titanisation in vapour phase at 2200°F, followed by siliciding by pack cementation technique.

Base alloy	Life in hours at (°F)			
	1100	1800	2600	2800
Ta	-	-	30	-
Ta-10W	25	220	-	>8
Ta-30Nb-7.5V	220	210	-	1-5

3.1.4 Metal + Ceramic

Cermet (Value Engineering)

Co-electrodeposition of chromium and ceramic, followed by diffusion heat treatment.

Protection: (flame tests): 25 min at 3900°F (for Cr + ZrB).

*Avantages:*

- application facile;
- protection efficace à haute température - bonne plasticité à chaud;
- auto-réparation pour les Al-Sn;
- bonnes caractéristiques aux basses températures pour les Al-Sn;
- pas de fragilisation pour le métal de base (Ta non allié ou Ta + 10W);
- bonne résistance à l'impact.

*Inconvénients:*

- mauvaises caractéristiques aux basses températures pour G14;
- fragilisation de l'alliage Ta-10Hf-5W par le 34S;
- instabilité aux basses pressions (la tension de vapeur de l'étain à 1.545°C est d'environ 3 mm de Hg). Les pressions minima acceptables sont:

1.430°C	1.480°C	1.570°C
3 mmHg	6 mmHg	12 mmHg

**3.1.2 Bérylliure (General Telephone and Electronics)**

Application par vaporisation de béryllium sous vide (2 à 4h à 1.090°C); un traitement thermique de diffusion ultérieur n'apparaît pas nécessaire.

Protection (sur Ta-10W): environ 100h à 1.430°C  
20h à 1.480°C

*Inconvénients:*

- obligation d'opérer sous vide;
- très grande fragilité de 20 à 1.200°C et non protecteur dans cette zone de température;
- fragilisation par diffusion dans le métal de base.

**3.1.3 Siliciures****AMFKOTE 4 (American Machine and Foundry)**

Voir Niobium: AMFKOTE 3.

Protection (sur Ta non allié): 125h à 1.300°C  
10h à 1.530°C  
7h à 1.650°C.

*Avantage:* auto-réparateur.

**Siliciure modifié (Battelle)**

Dépôt par pack-cementation, de 4h + 12h, à 1.200°C + traitement thermique de diffusion. Additions de Mn, V, B, Al.

Epaisseur moyenne: 100 microns.

Protection: 100h à 1.200°C  
 24h à 1.430°C  
 13h à 1.600°C (siliciure non modifié).

*Avantages:*

- bonne tenue à haute température;
- auto-réparateur (sur alliages);
- n'est pas néfaste pour les caractéristiques mécaniques à 20°C de l'alliage de base.

*Inconvénients:*

- fragilisation du métal de base (meilleur comportement s'il s'agit d'alliages de tantale contenant V, Nb, W);
- très fragile à froid;
- mauvaise protection (pest) à température modérée (v: de 5h à 1.000°C), inconvénient réduit par la modification au vanadium.

W2 modifié (Chromalloy)

Voir niobium.

Protection: plus de 1h à 1.480°C.

*Inconvénient:* fragilisation du métal de base.

Cr-Ti-Si (Thompson Ramo)

Voir Niobium.

Protection: 30h à 1.480°C.

R506 (General Telephone and Electronics)

Titanisation en phase vapeur à 1.200°C suivie de siliciuration par pack-cementation.

Alliage de base	Durée de vie (h) à			
	600°C	980°C	1.430°C	1.540°C
Ta	-	-	30	-
Ta-10W	25	220	-	>8
Ta-30Nb-7,5V	220	210	-	1-5

3.1.4 Métal + Céramique

Cermet (Value Engineering)

Co-électrodeposition de chrome + céramique, suivie d'un traitement thermique de diffusion.

Protection (essais à la flamme): 25 minutes à 2.140°C (pour Cr + ZrB).

#### 4. PROTECTIVE COATINGS FOR MOLYBDENUM AND MOLYBDENUM ALLOYS

##### 4.1 Types of Coating

Research work on protective coatings for molybdenum and its alloys has already been in progress for many years (and it may be noted that it has served as a starting point for the other three refractory metals, Nb, Ta and W).

The majority of protective coatings used on Mo are of the *silicide* type. There has also been some development of coatings applied by spraying. A few applications have been envisaged for systems based on electroplated metals or metals + ceramics.

The following table gives a general picture:

Class	Organisation	Reference	Type
Silicides	American Machine and Foundry Chromalloy	AMFKOTE 2	Cr modified
		W2* W3*	Cr-Al modified B modified
	Chromizing Pfaudler	Durak B	modified
		PFR 5	Cr modified
	Boeing Chance Vought UK - Ministry of Aviation ONERA (France)	PFR 6	Nb modified
		Di Sil* Vought IV* MRC	modified Cr-Al or Cr-B modified Cr-Al modified
Sprayed metals	Murex Murex Climax		Ca modified
			Ni-Cr-B-Si-Fe Cr-Si-Al-Fe Cr-Si-Al
Electro-plating	American Machine and Foundry Value Battelle ARDE		Cr-Ni-Al
			Co + W + ZrO <sub>2</sub> Cr + ZrB Pt + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CrNi + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Miscellaneous	General Telephone and Electronics General Electric		aluminide Al-Sn
			Mo-Au-Si

\* Coatings possessing the best general characteristics.

#### 4. REVETEMENTS PROTECTEURS POUR MOLYBDENE ET ALLIAGES DE MOLYBDENE

##### 4.1 Types de Revêtements

Les recherches des revêtements protecteurs pour le molybdène et ses alliages ont été entreprises depuis de nombreuses années déjà (et l'on peut d'ailleurs remarquer qu'elles ont servi de bases de départ pour les trois autres métaux réfractaires Nb, Ta, W).

La majorité des revêtements protecteurs sur Mo sont du type *siliciure* modifié. Un certain développement a été également donné aux revêtements appliqués par projection. Quelques applications ont été envisagées pour les systèmes à base de métaux ou métaux + céramiques électroplaqués.

Une vue d'ensemble est donnée par le tableau suivant:

Classe	Organisation	Repère	Type
Siliciures	American Machine and Foundry Chromalloy	AMFKOTE 2 W2* W3*	modifié par Cr modifié par Cr-Al modifié par B -
	Chromizing Pfaudler	Durak B PFR 5 PFR 6*	modifié modifié par Cr modifié par Nb
	Boeing Chance Vought UK - Ministry of Aviation ONERA France	Di-Sil* Vought IV* MRC	modifié modifié par Cr-Al ou Cr-B modifié par Cr-Al
			modifié par Ca
Métaux projetés	Murex Murex Climax		Ni-Cr-B-Si-Fe Cr-Si-Al-Fe Cr-Si-Al
Electro-déposition	-  American Machine and Foundry Value Battelle ARDE		Cr-Ni-Al  Co + W + ZrO <sub>2</sub>  Cr + ZrB Pt + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CrNi - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Divers	General Telephone and Electronics General Electric	*	aluminiumure Al-Sn Mo-Au-Si

\* Revêtements présentant les meilleures caractéristiques d'ensemble.

#### 4.1.1 Silicides

##### AMFKOTE 2 (American Machine and Foundry)

Severely modified silicide produced by pack cementation. May undergo vitrification treatment at 2800°F.

Protection: 30h at 2800°F  
 9h at 3200°F  
 45 min at 4000°F

*Advantages:* - one of the coatings giving the best performances;  
 - excellent self-healing properties at temperatures over 2300°F.

*Disadvantages:*

- complex application;
- brittle coating;
- great reduction of mechanical properties of the base metal.

##### R507A (General Telephone and Electronics).

Modified silicide produced by pack cementation (16h at 1900°F) + special covering coat. Final diffusion treatment in air.

##### W2 (Chromalloy)

Modified silicide by addition of Cr-Al (composition in at. %: Mo62 - Si32 - Al5 - Cr0.4). Coating by pack cementation in two cycles of 12h each at 1900°F in the mixture: 6% Cr - 11% Si - 83%  $Al_2O_3$  +  $NH_4I$ .

Average thickness: 60 microns.

Protection: 500h at 2400°F  
 20-30h at 2700°F (36h at 95% efficiency)  
 2h at 3100°F.

*Advantage:* self-healing at temperatures above 2400°F.

*Disadvantages:*

- very poor protection at thin edges and sharp corners (a panel of Mo-0.5Ti alloy coated with W2 showed severe attacks at the edges after 15 minutes at 3000°F - Bell tests);
- slight embrittlement of base metal;
- brittle at room temperature;
- sensitises the metal to fatigue crack propagation.

#### 4.1.f Siliciures

##### AMFKOTE 2 (American Machine and Foundry)

Siliciure fortement modifié réalisé par pack-cementation. Peut subir un traitement de vitrification à 1.540°C.

Protection: 30h à 1.540°C  
 9h à 1.760°C  
 0,75h à 2.200°C

*Avantages:* - c'est l'un des revêtements donnant les meilleurs performances;  
 - auto-réparateur excellent à température supérieure à 1.260°C.

*Inconvénients:*

- application complexe;
- revêtement fragile;
- forte diminution des caractéristiques mécaniques du métal de base.

##### R507A (General Telephone and Electronics)

Siliciure modifié réalisé par pack-cementation (16h à 1.040°C) + couche de recouvrement spécial. Traitement final de diffusion dans l'air.

##### W2 (Chromalloy)

Siliciure modifié (addition de Cr-Al) (composition en at. %: Mo62 - Si32 - Al5 - Cr0,4). Dépôt par pack-cementation en deux cycles de chacun 12h à 1.040°C dans le mélange: 6% Cr - 11% Si - 83% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + NH<sub>4</sub>I.

Epaisseur moyenne: 60 microns.

Protection: 500h à 1.300°C  
 20 à 30h à 1.480°C (36h à 95% de rendement)  
 2h à 1.700°C.

*Avantage:* auto-réparateur à température supérieure à 1.300°C.

*Inconvénients:*

- très mauvaise protection des extrémités minces (edges) et angles aigus (un panneau en alliage Mo-0,5 Ti revêtu de W2 a montré de fortes attaques aux extrémités après 15 min à 1.650°C - essais Bell);
- légère fragilisation du métal de base;
- fragile à froid.
- sensibilise le métal à la propagation des criques de fatigue.



W3 (Chromalloy)

Silicide modified by addition of B.

Average thickness: 30-80 microns.

On Mo-0.5Ti, gives protection of:

800h at 2500°F

270h at 2700°F

3h at 3000°F (30 min at 3000°F under pressure of 0.1 torr)

2h at 3100°F

Sensitive to low pressures.

Durak B }  
Durak MG } (Chromizing)

Modified silicide.

Protection: 7500h at 2000°F

150-200h at 2700°F (264h - Chromalloy tests)

2h at 3000°F (on TZM alloy in flowing air).

*Advantage:* good protection at edges.

*Disadvantages:*

- very brittle at room temperature;
- causes embrittlement of base metal

PFR 6 and PFR 5 (Pfaudler)

PFR 6: silicide modified by Nb.

PFR 5: Cr and Si deposited in several cycles.

Silicide modified (addition of Nb) by pack cementation, in two cycles at 2050°F, of total duration 7h (PFR 5).

Special equipment has been designed to heat assemblies measuring 6 x 4 x 3 feet (loading 8 tons).

Average thickness: 50 microns.

Protection: 1000h at 2000°F

50h at 2400°F

27h at 2700°F

6-25h at 2800°F

4h at 3000°F

2.5h at 3100°F

0.5h at 3200°F

W3 (Chromalloy)

Siliciure modifié par addition de B.

Epaisseur moyenne: 30 à 80 microns.

Donne sur Mo-0,5Ti une protection de:

800h à 1.370°C

270h à 1.480°C

3h à 1.650°C - (0,5h à 1.650°C sous pression de 0,1 torr)

2h à 1.700°C

Sensible aux basses pressions.

Durak B } (Chromizing)  
Durak MG }

Siliciure modifié.

Protection: 7.500h à 1.090°C

150-200h à 1.480°C (246h - essais de Chromalloy Co)

2h à 1.650°C (sur alliage TZM en air soufflé).

Avantages: bonne protection des extrémités (edges).

Inconvénient:

- très fragile à température ambiante.
- fragilisation du métal de base.

PFR 6 et PFR 5 (Pfaudler)

PFR 6: siliciure modifié par Nb.

PFR 5: Cr et Si déposés en plusieurs cycles.

Siliciure modifié (addition de Nb) par pack-cementation, en deux cycles à 1.120°C, d'une durée totale de 7h (PFR 5).

Un appareillage a été prévu pour traiter des ensembles mesurant 1.800 × 1.200 × 900 (charge de 8 T).

Epaisseur moyenne: 50 microns.

Protection: 1.000h à 1.090°C

50h à 1.320°C

27h à 1.480°C (essais de Chromalloy)

6-25h à 1.540°C

4h à 1.650°C

2,5h à 1.720°C (processus en 2 cycles)

0,5h à 1.760°C

*Advantage:* little embrittlement of the base metal.

*Disadvantages:* poor protection at edges;  
rather brittle at room temperature.

Vitro - Silicide modified by Ni.

Application by electrophoresis of a mixture 94 ( $\text{MoSi}_2$ )-6Ni

Isostatic compression, followed by sintering at 2300°F.

Protection: 40h at 2500° (on TZC).

*Disadvantage:* recrystallisation of base metal by diffusion of Ni during sintering.

Silicide (North American Aviation)

Modified silicide deposited at low temperature:

Protection:

Temperature (°F)	2500	2750	3000	3200	3300
Hours	90	50	120	200	24

*Advantage:* appears to resist thermal shock well (no failure on immersion in water at 3000°F).

Di-Sil 1 (Boeing)

Deposited in gaseous phase with iodide in fluidized bed of silicon.

Average thickness: 40 microns.

Protection: 2500h at 1800°F

2h at 2700°F (4h on TZM)

30 min at 3000°F (2.5h on TZM)

*Advantages:*

- does not embrittle the base metal;
- strict control of reaction temperatures;
- reduced treatment time;
- application to complex shapes.

*Disadvantage:* brittle at room temperature.

*Avantage:* peu de fragilisation du métal de base.

*Inconvénient:* mauvaise protection des extrémités;  
assez fragile à température ambiante.

Vitro - Siliciure modifié par Ni.

Application par électrophorèse d'une mixture 94 (MoSi<sub>2</sub>)-6Ni.

Compression isostatique, puis frittage à 1.260°C.

Protection: 40h à 1.370°C (sur TZC).

*Inconvénient:* recristallisation du métal de base par diffusion de Ni au cours du frittage.

Siliciure (North American Aviation)

Siliciure modifié déposé à basse température:

Protection:

Température (°C)	1.370	1.510	1.650	1.750	1.810
Heures	90	50	120	200	24

*Avantage:* résisterait bien au choc thermique (pas de rupture par trempe à l'eau à 1.650°C).

Di-Sil 1 (Boeing)

Dépôt en phase gazeuse à l'iodure dans une poudre de silicium en suspension (fluidized bed).

Epaisseur moyenne: 40 microns.

Protection: 2.500h à 1.000°C

2h à 1.480°C - 4h sur TZM

0,5h à 1.650°C - 2,5h sur TZM

*Avantages:*

- pas de fragilisation du métal de base;
- contrôle strict des températures de réaction;
- temps de traitement réduit;
- applicable à formes complexes.

*Inconvénient:* fragile à température ambiante.

Vought II (Chance Vought)

Silicide modified by Cr-Al or Cr-B (see Niobium, Section 2.3).

Average thickness: 95 microns.

MRC (UK Ministry of Aviation)

Modified silicide.

1st coating: chromisation (Cr or Cr-Al) by vapour-pack diffusion 30 min at 2200°F.

2nd coating: siliciding (Si or Si-Cr or Si-Cr-Al): 1h at 2200°F.

Protection: 2000h at 2200°F  
4h at 2900°F (flame test)

*Advantages:* hot plasticity good;  
self-healing.

*Disadvantage:* brittle at room temperature.

Silicide (France - ONERA)

Pack-cementation in the mixture  $\text{SiO}_2$  + calcium fluoride - 1h at 2100°F.

*Advantage:* good fatigue resistance at 1800-2200°F (with stress applied parallel to the coating).

The comparative performances of a few silicide base coatings, obtained by various independent organisations, are given below:

(NASA Evaluation)	Coating on MTC alloy							
	Durak B	AMFKOTE vitrified <sup>(1)</sup>	non- vitrified	W2	PFR 5	PFR 6	Di-Sil	Vought II
Life {	at 2500°F-continuous heat	450	112	23	62	38	29	13
	at 2500°F-30 min cycles	8	11	1	3	3	2	2
	at 2700°F-2-hour cycles	250		30		30	2	<2
Ratio of tensile properties after and before coating <sup>(2)</sup>	YS	0.9	0.4	0.9	0.7	0.7	0.9	0.9
	UTS	0.9	0.5	0.9	0.7	0.7	0.8	0.9
	El.	0.8	0.4	0.5	0.8	0.8	0.8	0.7

(1) 1h at 2800°F. (2) Allowance must be made for the fact that the thickness of the base metal is reduced by the coating treatment.

Vought II (Chance Vought)

Siliciure modifié par Cr-Al ou Cr-B (voir Niobium, Section 2.3).

Epaisseur moyenne: 95 microns.

MRC (UK - Ministry of Aviation)

Siliciure modifié.

Première couche de chromisation (Cr ou Cr-Al) (par vapeur-pack diffusion 30 minutes à 1.200°C).

Deuxième couche de siliciuration (Si ou Si-Cr ou Si-Cr-Al): 1h à 1.200°C.

Protection: 2.000h à 1.200°C  
4h à 1.600°C (flame test)

Avantages: bonne plasticité à chaud;  
auto-réparateur.

Inconvénient: fragile à température ambiante.

Siliciure (France - ONERA)

Pack-cementation dans le mélange  $\text{SiO}_2$  + fluorure de calcium. 1h à 1.140°C.

Avantage: bonne résistance à la fatigue à 1.000-1.200°C (avec contrainte parallèle à la couche).

Les performances comparatives de quelques revêtements à base de siliciure, obtenues par diverses organisations indépendantes, sont indiquées ci-après:

(Evaluation NASA)		Revêtements sur alliage MTC							
		Durak B	AMFKOTE vitrifié <sup>(1)</sup>	non vitrifié	W2	PFR 5	PFR 6	Di-Sil	Vought II
Durée de vie	à 1.370°C - chauffage continu		450	112	23	62	38	29	13
	à 1.370°C - cycles de 0,5h		8	11	1	3	3	2	2
	à 1.480°C - cycles de 2h	250			30		30	2	<2
Rapport des caract. mécaniques en traction après et avant revêtement <sup>(2)</sup>		LE	0,9	0,4	0,9	0,7	0,7	0,9	0,9
		R	0,9	0,5	0,9	0,7	0,7	0,8	0,9
		A	0,8	0,4	0,5	0,8	0,8	0,8	0,7

(1) 1h à 1.540°C. (2) Tenir compte du fait que l'épaisseur du métal de base est réduite par le traitement de revêtement.

Coatings on stress-relieved TZM alloy (Solar evaluation)			
Type		Transition temperature 4T bend (°F)	Life (hours) at 2600°F
Uncoated		-70	-
Chromizing	Durak B	+45	3-60
Vought I	(1 cycle)	-	20
Boeing	Di Si1	-	8-30
General Telephone	Sn-Al	0	10
Chromalloy	W3	+50	6-30
Vought II	(Cr-B-Si)	+40	4

Coatings on Mo - Influence of pressure				
	Maximum temperature (°F) for a life of 30 min under an oxygen pressure of			
	760 torr <sup>(1)</sup>	10 torr	1 torr	0.1 torr
Di-Si1 II	3300	3240	2980	2740
Durak B	3200	3100	2980	2740
PFR 6	3250	3200	2840	2760
Vought II	3000	2960	2950	2950

(1) Air.

#### 4.1.2 Sprayed Metals or Alloys

The disadvantage of this type of coating is that it is difficult to apply to pieces of complex shape or which have re-entrant angles or sharp corners. In any case, protection is very poor at more than 2300°F.

Composition of spray alloy	Protection
(i) Ni72 - Cr15.5 - B3 - Si4.5 - Fe4 - C1 (Colmonoy 6) <sup>(1)</sup>	500h at 1800°F
(ii) Cr62 - Si35 - Al2 - Fe1 <sup>(1)</sup>	50h at 2200°F
(iii) As above, but with second coating applied after vacuum melting of the first coating <sup>(1)</sup>	400h at 1800°F
(iv) Al20 - Si40 - Cr40, followed by Al painting and	250h at 2000°F
(iv) Al20 - Si40 - Cr40, followed by Al painting and	150h at 2200°F
diffusion heat treatment - 2h at 2200°F (Climax Molybdenum Co)	300h at 2100°F

(1) Murex tests (UK).

Revêtements sur alliage TZM restauré (Evaluation Solar)			
Type		T° transition (°C) en pliage 4T	Durée de vie (h) à 1.430°C
Non revêtu		-55	-
Chromizing	Durak B	+5	3-60
Vought I	(1 cycle)	-	20
Boeing	Di-Sil	-	8-30
General Telephone	Sn-Al	0	10
Chromalloy	W3	+10	6-30
Vought II	(Cr-B-Si)	+5	4

Revêtements sur Mo - Influence de la pression				
	Température maximum (°C) pour une durée de vie de 0,5h sous une pression d'oxygène de			
	760 torr <sup>(1)</sup>	10 torr	1 torr	0,1 torr
Di-Sil II	1.800	1.780	1.640	1.500
Durak B	1.750	1.710	1.640	1.500
PFR 6	1.785	1.760	1.560	1.520
Vought II	1.650	1.630	1.625	1.615

(1) Air.

#### 4.1.2 Métaux ou Alliage Projetés

L'inconvénient de ce type de revêtement est qu'il est difficilement applicable aux pièces de forme complexe ou ayant des angles rentrants ou des angles vifs. Par ailleurs, la protection au delà de 1.250°C est très faible.

Composition de l'alliage projeté	Protection
(i) Ni72 - Cr15,5 - B3 - Si4,5 - Fe4 - C1 (Colmonoy 6) <sup>(1)</sup>	500h à 1.000°C
(ii) Cr62 - Si35 - Al2 - Fe1 <sup>(1)</sup>	50h à 1.200°C
(iii) Comme ci-dessus, une deuxième couche étant appliquée après fusion sous vide de la première couche <sup>(1)</sup>	400h à 1.000°C
	250h à 1.100°C
	150h à 1.200°C
(iv) Al20 - Si40 - Cr40 suivie d'une peinture à l'Al et traitement thermique de diffusion de 2h à 1.200°C (Climax Mo Cy)	300h à 1.150°C

(1) Essais de Murex (UK).



### 4.1.3 Electroplating

#### 4.1.3.1 Metals

Cr-Ni-Al based electroplated multiple layer coatings present lives of 300-700 hours at 2000°F, but the resistance of such coatings falls to 1 hour or less at room temperatures of 2500°F:

Cr-Ni	.....	1h
Pt	.....	1h
Rh	.....	0.5h

#### 4.1.3.2 Metals + Ceramics

The combination of metal + ceramic (aqueous media electroplating followed by diffusion heat treatment) brings about a remarkable improvement:

American Machine and Foundry: Co + W + ZrO<sub>2</sub>

Protection: 500h at 2000°F  
2-5h at 2500°F

Value Engineering: Cr + ZrB

Protection: 0.5h at 3900°F (flame test).

Battelle: Pt on barrier coat of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Protection: 900h at 2200°F.

But in all cases, the plasticity of the coating is greatly reduced.

ARDE: Cr-Ni electroplated - thickness: 125 microns: 300-500h at 2000°F  
+ 75 microns surface-sprayed alumina: 1200h at 2000°F.

#### 4.1.4 Miscellaneous

General Telephone and Electronics: aluminide: immersion in molten Al-Sn, followed by diffusion heat treatment.

First investigations show a protection of 3h at 2500°F.

General Electric: liquid phase coating.

Dipping in a Mo powder slurry - sintering at 2560°F - immersion (under argon atmosphere) in a molten alloy of Au + 2.5Si at 2560°F (1 min). Porous MoSi<sub>2</sub> is formed.

Protection: more than 1000h at 2500°F (liquid phase from 1650°F onwards).

*Advantage*: excellent self-healing properties.

*Disadvantages*: cause embrittlement of the base metal;  
poor resistance (pest) between 1100 and 1800°F.

### 4.1.3 Electroplacage

#### 4.1.3.1 Métaux

Les couches multiples à base de Cr-Ni-Al électroplaqués ont des durées de vie de 300 à 700h à 1.100°C. Mais la résistance de telles couches tombe à 1h ou moins pour des températures de 1.370°C:

{	Cr-Ni	.....	1h
{	Pt	.....	1h
{	Rh	.....	0,5h

#### 4.1.3.2 Métaux + Céramique

La combinaison métal + céramique (électroplacage en milieu aqueux, suivi d'un traitement thermique de diffusion) amène une amélioration notable:

American Machine and Foundry: Co + W + ZrO<sub>2</sub>

Protection: 500h à 1.100°C  
2 à 5h à 1.370°C

Value-Engineering: Cr + ZrB

Protection: 0,5h à 2.150°C (essai à la flamme).

Battelle: Pt sur barrière d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Protection: 900h à 1.200°C.

Cependant, dans tous les cas, la plasticité du revêtement est fortement réduite.

ARDE: Cr-Ni électroplqué - épaisseur 125 microns: 300-500h à 1.100°C  
+ 75 microns d'alumine projetés en surface: 1.200h à 1.100°C.

#### 4.1.4 Divers

General Telephone and Electronics: aluminure: immersion dans Al-Sn fondu, suivie de traitement thermique de diffusion.

Les premières investigations donnent une protection de 8h à 1.370°C.

General Electric: revêtement à phase liquide.

Trempe dans une bouillie de poudre de Mo - frittage à 1.400°C - immersion (sous argon) dans un alliage Au + 2,5 Si fondu à 1.400°C (1 min) (il se forme MoSi<sub>2</sub> poreux).

Protection: plus de 1.000h à 1.370°C (phase liquide à partir de 900°C).

Avantage: excellent auto-réparateur.

Inconvénients: fragilise le métal de base;  
mauvaise tenue (pest) entre 600 et 1.000°C.

Metals and Controls: platinum

For high temperatures ( $> 3000^{\circ}\text{F}$ ), attention is again being paid to the use of Pt or Pt-10Rh plating, obtained by a special cold-rolling process.

LGC2 (Lockheed): plasma-arc spraying of oxide + binder.

In contrast to the silicides, this coating seems more resistant at low pressure than at high pressure:

at  $3000^{\circ}\text{F}$  { life of 2.5h for pressure of 0.07 torr.  
(on TZM) { life of 15 min for pressure of 760 torr.

## 5. PROTECTIVE COATINGS FOR TUNGSTEN AND TUNGSTEN ALLOYS

### 5.1 Types of Coatings

Since the use of tungsten and its alloys is more specifically contemplated for temperatures of over  $2700^{\circ}\text{F}$  and preferably over  $3600^{\circ}\text{F}$ , the coatings used must also stand up to these high temperatures. The problem here is therefore even more difficult than for the other refractory metals and developments have so far made relatively little progress.

The principal solutions in mind are:

coatings of the modified silicide type, on the lines of what has been done for molybdenum; but silicides have not so far proved capable of protecting tungsten at temperatures of  $3400^{\circ}\text{F}$  and over, i.e., in the very range where applications of tungsten are most interesting;

coatings of the ceramic type, on refractory oxide base, with a view to maximum compactness.

A general picture is given by the following table:

Class	Organisation	Reference	Type
Silicides	General Telephone and Electronics	R 507 A	modified
	American Machine and Foundry	AMFKOTE	modified
	Chromalloy	W2	modified
	Chromizing	Durak MGF	modified
	Thompson Ramo	-	modified by (Ti, Zr, H) Ti-Zr (Si-W) O or Ti (Zr-B) (Si-W) O

(Continued)

### Metals and Controls: platine

On envisage à nouveau, pour les hautes températures ( $> 1.650^{\circ}\text{C}$ ) l'utilisation de placages de Pt ou Pt-10 Rh, obtenus par un procédé spécial de laminage à froid.

LGC2 (Lockheed): projection au plasma-arc d'oxyde + liant.

Contrairement aux siliciures, ce revêtement semble mieux résister à basse pression qu'à haute pression:

à  $1.650^{\circ}\text{C}$  { vie de 2,5h pour  $p = 0,07$  torr  
(sur TZM) { vie de 0,25h pour  $p = 760$  torr.

## 5. REVETEMENTS PROTECTEURS POUR TUNGSTENE ET ALLIAGES DE TUNGSTENE

### 5.1 Types de Revêtements

Etant donné que l'utilisation du tungstène et de ses alliages est plus spécialement envisagée à des températures de plus de  $1.500^{\circ}\text{C}$ , et de préférence  $2.000^{\circ}\text{C}$ , les revêtements protecteurs doivent également résister à ces températures élevées. Le problème est donc ici encore plus difficile que pour les autres métaux réfractaires, et les développements sont jusqu'à présent assez peu avancés.

On envisage principalement:

des revêtements du type siliciures modifiés, à l'image de ce qui a été fait pour le molybdène; cependant les siliciures ne s'avèrent pas capables, jusqu'à présent, de protéger le tungstène aux températures de  $1.900^{\circ}$  et plus, températures où les applications du tungstène sont les plus intéressantes;

des revêtements du type céramique, à base d'oxydes réfractaires, en recherchant la compacité maximum.

Une vue d'ensemble est donnée par le tableau suivant:

Classe	Organisation	Repère	Type
Siliciures	General Telephone and Electronics	R 507 A	modifié
	American Machine and Foundry	AMFKOTE	modifié
	Chromalloy	W2	modifié
	Chromizing	Durak MGF	modifié
	Thompson Ramo	-	(modifié par Ti, Zr, H) Ti-Zr (Si-W) 0 ou Ti (Zr-B) (Si-W) 0

(Voir page suivante)

<i>Class</i>	<i>Organisation</i>	<i>Reference</i>	<i>Type</i>
Metals	- New York University General Telephone and Electronics IIT		Pt Rh Al-Sn  Pt-Zr, Pt-Hf Ni-Zr, Ni-Hf (+ O)
Ceramic	Lockheed IIT Value Solar		Oxides or borides ZrO <sub>2</sub> + binder Cr + ZrB ThO <sub>2</sub>

### 5.1.1 Silicides

#### R507A (General Telephone and Electronics)

Modified silicide produced by pack cementation (16h at 1900°F) + special overcoat - final diffusion treatment in air.

Average thickness: 100 microns.

Protection: more than 26h at 3000°F  
more than 20h at 3300°F  
18-40h at 3450°F.

*Disadvantage:* protection not certain (pest effect) at low temperatures (2200-2500°F).

#### AMFKOTE (American Machine and Foundry) - unspecified modified silicide.

Protection: 10h at 2800°F.  
3-4h at 3200°F.

#### W2 (Chromalloy): modified silicide (see Mo).

Protection: 60h at 2700°F (on 50/50 W-Mo alloy).

*Disadvantage:* causes embrittlement of base metal.

#### Durak MGF (Chromizing): unspecified form of modified silicide.

Has been applied to a tungsten rocket nozzle. The working temperature of the gases is 5000°F and the metal reaches a temperature of 3600°F on the inside and 3100°F on the outside.

An unprotected piece is unfit for use after an 80-second test. The protected part showed no damage after two tests of 300 seconds each.

Classe	Organisation	Repère	Type
Métaux	<p>—</p> <p>New York University</p> <p>General Telephone and Electronics</p> <p>IIT</p>		<p>Pt</p> <p>Rh</p> <p>Al-Sn</p> <p>{ Pt-Zr, Pt-Hf</p> <p>  Ni-Zr, Ni-Hf (+ O)</p>
Céramiques	<p>Lockheed</p> <p>IIT</p> <p>Value</p> <p>Solar</p>		<p>Oxydes ou borures</p> <p>ZrO<sub>2</sub> + liant</p> <p>Cr + ZrB</p> <p>ThO<sub>2</sub></p>

### 5.1.1 Siliciures

#### R 507 A (General Telephone and Electronics)

Siliciure modifié réalisé par pack-cementation (16h à 1.040°C) + couche de recouvrement spéciale - traitement final de diffusion dans l'air.

Epaisseur moyenne: 100 microns.

Protection: plus de 26h à 1.650°C  
plus de 20h à 1.800°C  
18-40h à 1.900°C.

*Inconvénient:* protection non assurée (pest) aux basses températures (1.200-1.400°C).

#### AMFKOTE (American Machine and Foundry) - siliciure modifié non précisé.

Protection: 10h à 1.540°C.  
3-4h à 1.760°C.

#### W2 (Chromalloy): siliciure modifié (voir Mo).

Protection: 60h à 1.470°C (sur alliage W-Mo 50/50).

*Inconvénient:* fragilisation du métal de base.

#### Durak MGF (Chromizing): siliciure modifié non précisé.

A été appliqué à un col de fusée en tungstène. La température des gaz en fonctionnement est de 2.800°C et le métal atteint une température de 1.980°C à l'intérieur, 1.700°C à l'extérieur.

Une pièce non protégée est hors d'usage après un essai de 80 secondes. La pièce protégée n'a pas montré de dommages après deux essais de 300 secondes chacun.

Si-Tapco (Thompson Ramo)

Silicide modified with Ti, Zr + Hf, produced by pack cementation (NaF carrier - under vacuum conditions), followed by preoxidation in air or in hydrogen saturated with water vapour (215h at 2200°F).

The complexes Ti-Zr (Si-W) O or Ti (Zr-B) (Si-W) O are formed, with an orthosilicate substitution type structure.

Average thickness: 60-75 microns.

Protection: 30h at 3000°F

15h at 3400°F

destruction point about 3700°F (at atmospheric pressure).

*Advantages:* the "pest oxidation" effect at medium temperatures seems to be reduced;  
good resistance to thermal shock;  
resists 1h at 3400°F under vacuum of 1 to 0.03 torr.

*Disadvantages:* the base metal is liable to recrystallize during the coating operation, with consequent internal brittleness.

*TRW coatings on tungsten metal*

		Life in hours (cycles of 1h) in air at atmospheric pressure						
		1800- 2200°F	2500°F	3000°F	3200°F	3500°F	3600°F	3650°F
		pest						
Not oxidised	W-Si	pest	22	11	1	-	-	unusable
Pre-oxidised	W (Si-W) O	pest	38	25	11	-	-	
	W-Ti-Zr (Si-W) O	pest	36	32	19	2	1	
	W-Ti (Zr-B) (Si-W) O	pest	-	29	18	-	-	

5.1.2 *Metals*Platinum Group

Electrolytic deposits of Pt give a protection of:

20h at 2000°F

5h at 3000°F.

Deposits of Rh have been intensively studied at New York University.

### Si-Tapco (Thompson Ramo)

Siliciure modifié avec Ti, Zr + Hf, réalisé par pack-cementation (NaF carrier - sous vide), suivie de préoxydation dans l'air ou dans l'hydrogène saturé de vapeur d'eau (215h à 1.200°C).

On forme des complexes Ti-Zr (Si-W) O ou Ti (Zr-B) (Si-W) O, à structure du type orthosilicate de substitution.

Epaisseur moyenne: 60-75 microns.

Protection: 30h à 1.650°C

15h à 1.820°C

destruction vers 2.030°C (à la pression atmosphérique).

**Avantages:** le phénomène de "pest-oxydation" aux températures moyennes serait fortement réduit;  
bonne résistance au choc thermique;  
résiste 1h à 1.870°C sous 1 à 0,03 torr.

**Inconvénients:** le métal de base risque de recristalliser pendant l'opération de revêtement, d'où fragilisation interne.

### *Revêtements TRW sur tungstène non allié*

		Durée de vie (en h) (cycles de 1h) dans l'air à pression atmosphérique						non uti- lisa- bles
		980- 1.100°C	1.370°C	1.650°C	1.760°C	1.920°C	1.980°C	
		pest						
Non préoxydé	W-Si	pest	22	11	1	-	-	non uti- lisa- bles
Préoxydé	W(Si-W) O	pest	38	25	11	-	-	
	W-Ti-Zr (Si-W) O	pest	36	32	19	8	1	
	W-Ti (Zr-B) (Si-W) O	pest	-	29	18	-	-	

### 5.1.2 Métaux

#### Groupe du platine

Les dépôts électrolytiques de Pt donnent une protection de:

20h à 1.100°C

5h à 1.650°C.

Les dépôts de Rh ont été intensivement étudiés à New York University.



Aluminide (General Telephone and Electronics)

Immersion in molten Al-Sn or in a slurry of Al-Sn followed by diffusion heat treatment.

Protection: more than 8h at 2500°F.

*Disadvantage:* intergranular attack of the base metal.

Armour Research Foundation (IIT)

Application of powdered alloys Pt-Zr, Pt-Hf, Ni-Zr or Ni-Hf. Diffusion treatment to form  $W_{1/2}Zr$  or  $W_{1/2}Hf$ . Preoxidation to form  $ZrO_2$  or  $HfO_2$ .

Appears to be effective up to 3500°F.

5.1.3 *Ceramics*LGC2 (Lockheed)

Plasma arc spraying with oxides ( $ThO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $ZrO_2$ , BeO) or borides ( $HfB_2$ ), ( $ThB_4$ ) + binder with low melting point.

*Disadvantages:*

- very brittle;
- poor resistance to thermal shock;
- difficulty of protecting corners;
- performances so far very limited (rapid deterioration of oxides by cracking and of borides by oxidation).

University of Illinois (IIT)

Vitreous type ceramic coating:  $ZrO_2$  bound with a glass, low temperature type.

Protection: 10h at 3000°F.

*Disadvantage:* very brittle.

5.2 *Miscellaneous*Metal + ceramic

Value Engineering operates an electrolytic deposit in aqueous environment: Cr + ZrB, followed by diffusion heat treatment.

Protection: 30 min at 3900°F (flame test).

Aluminiure (General Telephone and Electronics)

Immersion dans Al-Sn fondu, ou dans une bouillie d'Al-Sn + traitement thermique de diffusion.

Protection: plus de 8h à 1.370°C.

*Inconvénient:* attaque intergranulaire du métal de base.

Armour Research Foundation (IIT)

Application de poudres d'alliages Pt-Zr, Pt-Hf, Ni-Zr ou Ni-Hf. Traitement de diffusion pour former  $W_2Zr$  ou  $W_2Hf$ . Préoxydation pour former  $ZrO_2$  ou  $HfO_2$ .

Serait efficace jusqu'à 1.950°C.

5.1.3 *Céramiques*

LGC2 (Lockheed)

Projection au plasma-arc d'oxydes ( $ThO_2$  -  $HfO_2$  -  $ZrO_2$  -  $BeO$ ) ou de borures ( $HfB_2$  -  $ThB_4$ ) + liant à basse température de fusion.

*Inconvénients:*

- très fragile;
- peu résistant au choc thermique;
- difficulté de protéger les angles;
- performances jusqu'ici très limitées (détérioration rapide des oxydes par criques, des borures par oxydation).

University of Illinois (IIT)

Revêtement céramique type vitreux:  $ZrO_2$  lié avec un verre, type haute température.

Protection: 10h à 1.650°C.

*Inconvénient:* très fragile.

5.2 *Divers*

Métal + céramique

Value Engineering opère un dépôt électrolytique en milieu aqueux de Cr + ZrB, suivi d'un traitement thermique de diffusion.

Protection: 0,5h à 2.150°C (essai à la flamme).

## 6. SUMMARY OF PERFORMANCE OF COATED REFRACTORY METALS

### 6.1 Summary of Mean Performances

The following table gives a comparative summary of the mean performances of the various coatings for the four refractory metals:

Mean performances of coatings in still air at atmospheric pressure (Laboratory tests)				
Temperature (°F)	Nb	Life (hours)		
		Ta	Mo	W
1800	300 - 1500	-	1000	-
2000	100 - 1100	-	500 - 1500	-
2200	30 - 500	-	150 - 1000	-
2400	10 - 200	100 - 500	40 - 500	-
2600	4 - 50	50 - 150	10 - 300	-
2700	1 - 50	30 - 100	3 - 100	40 - 60
2900	0.4 - 4	10 - 20	1 - 7	20 - 40
3100	0 - 1	2 - 4	0.2 - 2	10 - 30
3300	-	0 - 0.1	0 - 0.5	5 - 20
3500	-	-	-	0.2 - 10
3700	-	-	-	-
3900	-	-	-	-
4000	-	-	(0.7)	(0.5)

The above figures are only indicative, testing conditions more in keeping with the required service (air blast - blowpipe - plasma - low pressures - cyclic - thermal shock - strain before or during test, etc.) may shorten the life of the coating to a greater or lesser extent.

The following curve (Fig.7) gives a general idea of the present limits of protective coatings on refractory alloys.

### 6.2 Current Maximum Performances

See Figure 7.

### 6. PERFORMANCES DES METAUX REFRACTAIRES AVEC REVETEMENTS

#### 6.1 Limites des Durées de Vie

Le tableau ci-après présente un résumé comparatif des performances moyennes des différents revêtements pour les quatre métaux réfractaires:

Performances moyennes des revêtements dans l'air calme à la pression atmosphérique (Essais de laboratoire)				
Température (°C)	Nb	Durée de vie (h)		W
		Ta	Mo	
1.000	300 - 1.500	-	1.000	-
1.100	100 - 1.100	-	500 - 1.500	-
1.200	30 - 500	-	150 - 1.000	-
1.300	10 - 200	100 - 500	40 - 500	-
1.400	4 - 50	50 - 150	10 - 300	-
1.500	1 - 50	30 - 100	3 - 100	40 - 60
1.600	0,4 - 4	10 - 20	1 - 7	20 - 40
1.700	0 - 1	2 - 4	0,2 - 2	10 - 30
1.800	-	0 - 0,1	0 - 0,5	5 - 20
1.900	-	-	-	0,2 - 10
2.000	-	-	-	-
2.100	-	-	-	-
2.200	-	-	(0,7)	(0,5)

Les données ci-dessus n'ont qu'une valeur indicative, les conditions d'essais en relation avec le service désiré (air soufflé - chalumeau - plasma - faibles pressions - cyclages - chocs thermiques - élongation avant ou pendant l'essai, etc.) pouvant réduire plus ou moins fortement la durée de vie.

La courbe ci-après (Fig.7) donne une idée générale des limites actuelles des revêtements protecteurs sur alliages réfractaires.

#### 6.2 Performances Maximum Actuelles

Voir Figure 7.

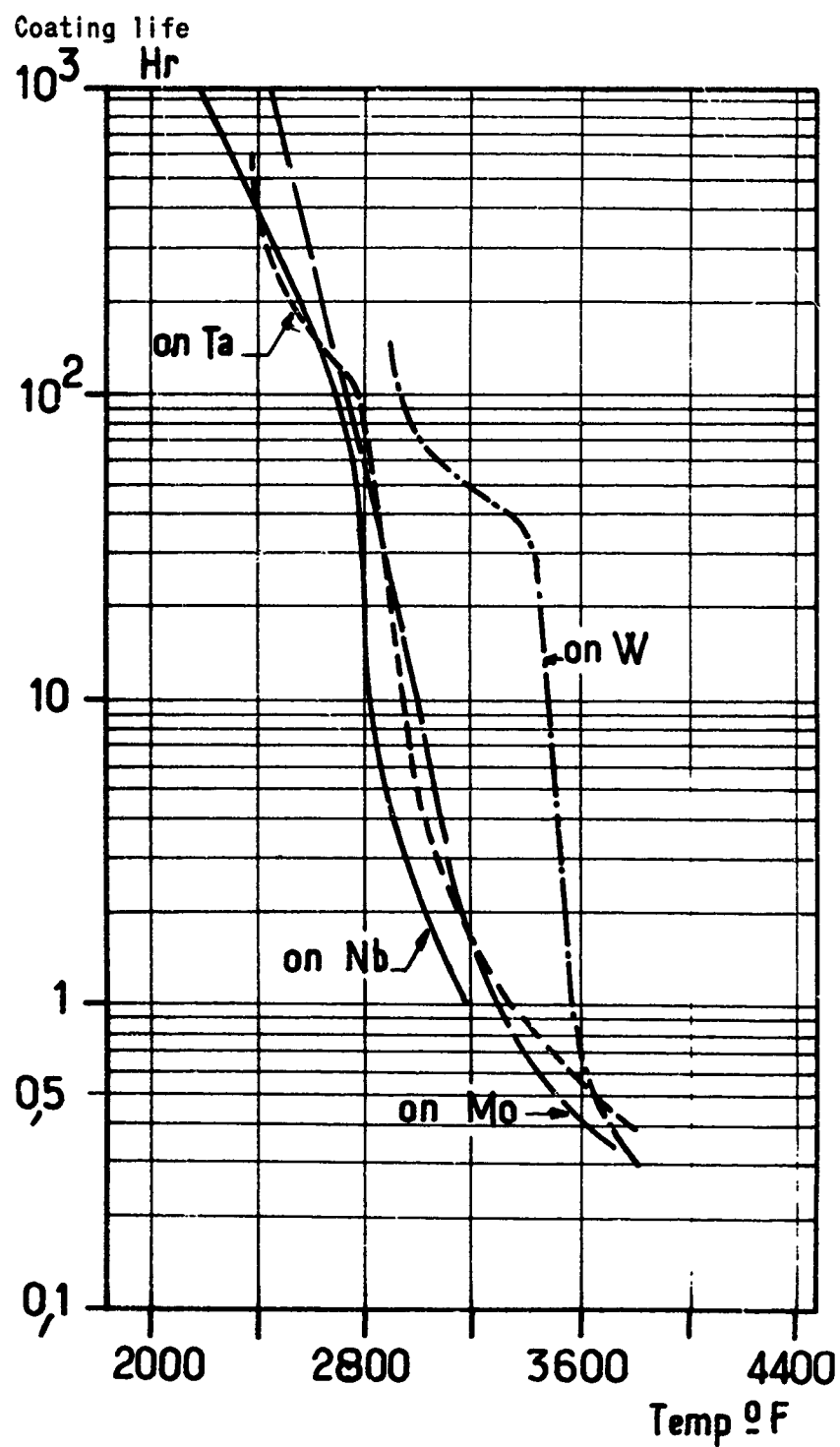


Fig.7 Maximum performances of to-day's protective coatings (estimated)

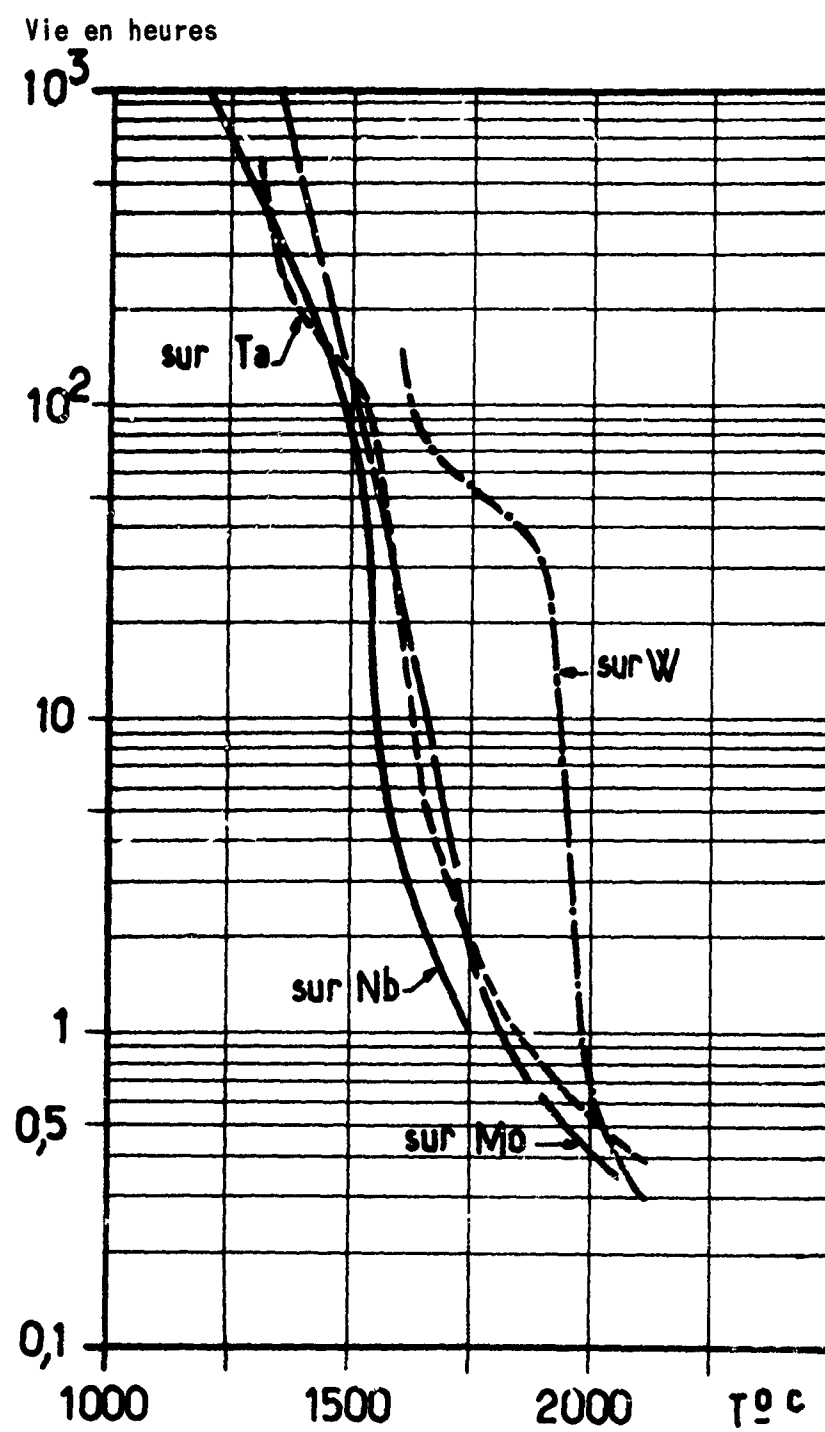


Fig.7 Performances maximum actuelles

**BIBLIOGRAPHIE SUCCINCTE  
SELECTED BIBLIOGRAPHY**

**SECTION I**

**METAUX ET ALLIAGES REFRACTAIRES DANS LEUR ENSEMBLE  
REFRACTORY METALS AND ALLOYS IN GENERAL**

**1.1 Ouvrages  
Books**

- |                |   |
|----------------|---|
| Clough, W.R.   | <i>Reactive Metals</i> . Vol.2, AIME, Interscience Publishers, 1960.  |
| Semchyshen, M. | <i>Refractory Metals and Alloys</i> . Vol.11, AIME, Metallurgical Society Conferences, Detroit, 1960. Interscience Publishers, 1961.                                  |
| Semchyshen, M. | <i>Refractory Metals and Alloys-II</i> . Vol.17, AIME Conference, Chicago, April 1962. Interscience Publishers, 1963.   |
| Jaffee, R.I.   | <i>Refractory Metals and Alloys-III</i> . AIME Conference, Los Angeles, Dec.1963. Gordon and Breach, 1964.  |
| Mash, D.R.     | <i>Materials Science and Technology for Advanced Applications</i> . ASM Publication, Sept.1962.   |
| Hehemann, R.F. | <i>High Temperature Materials</i> . AIME Metallurgical Society Conferences, Cleveland, 1957. Interscience Publishers, 1959.   |
| Ault, G.M.     | <i>High Temperature Materials II</i> . Vol.18, AIME Metallurgical Society Conferences, Cleveland, April 1961. Interscience Publishers, 1963.                          |
| Promisel, N.E. | <i>The Science and Technology of Tungsten, Tantalum, Molybdenum, Niobium and Their Alloys</i> . Proceedings of the Agard Conference, Oslo, June 1963. Pergamon, 1964. |
| Fountain, R.W. | <i>High Temperature Refractory Metals</i> . AIME Annual Meeting, New York, Feb.1964. Gordon and Breach, 1964.   |

### 1.2 Publications Générales General Papers

- Harwood, J.J.  
Promisel, N.E.      *Approaches to the Problem of High Temperature.* p.223, Proceedings, Third Plansee Seminar, Metallwerk Plansee, Reutte, Tirol, June 1958.
- Jaffee, R.I.      *A Brief Review of Refractory Metals.* DMIC Memo No.40, 3 Dec. 1959.
- Promisel, N.E.      *Refractory Materials Development and its Dependence on Basic Research.* Advance in Materials Research in the NATO, Agardograph 62, Pergamon, 1963.
- Promisel, N.E.      *Why Refractory Metals?* p.3, Proceedings of the Agard Conference, Oslo, June 1963, Pergamon, 1964.
- Promisel, N.E.      *Refractory Metals in Defence.* Oslo, Metal Industry, p.92, 18 July 1963.
- Cooper, T.D.      *Refractory Metals and Their Protection.* Aerospace Engineering, p.46, Jan. 1963.
- Palme, R.      *Hochschmelzende Metalle - Werkstoffe der Modernen Technik.* Metall, Vol.18, p.697, July 1964.
- Weisert, E.D.      *The Present Status of Refractory Metals and Alloys.* ASM Engineering Quarterly, Vol.2, No.1, p.3, 1962.
- Jaffee, R.I.      *Refractory Metals - Current Situation and Probable Future.* Battelle Technical Review, Vol.11, No.5, p.11, May 1962.
- Peckner, D.      *Refractory Metals Round Up.* Materials in Design Engineering, p.13, October 1962.

### 1.3 Diagrammes D'Equilibre Phase Diagrams

- English, J.J.      *Binary and Ternary Phase Diagrams, of Columbium, Tantalum, Molybdenum, Tungsten.* DMIC Report 152, 28 April 1961, DMIC Report 183, 7 Feb. 1963.
- Rostoker, W.      *Phase Equilibria in Refractory Metals.* AIME Conferences, Vol.11, p.3, 1961.
- Yao, Y.L.      *A Survey of Intermediate Phases in Transition Metal Alloys.* Trans. AIME, Vol.224, p.1146, Dec. 1962.



#### 1.4 Couples de Diffusion Diffusion Couples

Rapperport, E.J.

*Diffusion in Refractory Metals.* AIME Refractory Metals Symposium, April 1962, Chicago, Progress Report NMI9412. AIME Metallurgical Society Conferences, Vol.17, p.191, 1963.

#### 1.5 Effet des Impuretés Impurity Effects

Hull, D.

*The Interaction of Interstitial Solute and Substructure in Refractory Metals.* AGARD Refractory Metals Symposium, Oslo, June 1963. Proceedings of the AGARD Conference, p.95, Pergamon, 1964.

Smith, A.J.  
Northcott, L.

*The Effect of Trace Elements on Mechanical Properties of Refractory Metals.* Agard Refractory Metals Symposium, Oslo, June 1963. Proceedings of the Agard Conference, p.175, Pergamon, 1964.

#### 1.6 Métallurgie Physique Physical Metallurgy

Schwartzberg, F.R.

*Ductile-Brittle Transition in the Refractory Metals.* DMIC Report 114, 25 June 1959.

Seigle, L.L.

*Effect of Mechanical and Structural Variables on the Ductile-Brittle Transition of Refractory Metals.* AIME, Refractory Metals Symposium, April 1962, Chicago. Gen. Teleph. TR 62-475-2, 1 June, 1962. AIME Metallurgical Society Conferences, Vol.17, p.65, 1963.

Imgram, A.G.

*Notch Sensitivity of Refractory Metals.* WADD TR-60-278, April 1960. TAIME, Vol.221, No.3, p.517, June 1961. ASD TR 61-474, Jan.1962.

Hahn, R.  
Jaffee, R.I.

*Effects of Solutes on Ductile-Brittle Transition in Refractory Metals.* DMIC Memo 155, 28 June 1962. AIME Metallurgy Study Conferences, Vol.17, p.23, 1963.

Imgram, A.G.

*Strain Aging of Refractory Metals.* DMIC Report 134, August 1960.

Imgram, A.G.

*The Effect of Fabrication History and Microstructure on the Mechanical Properties of Refractory Metals and Alloys.* DMIC Rep.186, 10 July, 1963.

Lement, B.S.

*Substructure and Mechanical Properties of Refractory Metals.* ASD TR 61-181 (Part III), 5 April, 1963.

### 1.7 Alliances Alloys

- Chang, W.M. *Strengthening of Refractory Metals.* AIME Conferences, Vol.11, p.83, 1961.
- Bechtold, J.M.  
Armstrong, M.M. *Mechanism of Alloy Strengthening in Refractory Metals.* Refractory Metals Symposium, AIME, Chicago, April 1962. AIME Metallurgical Society Conference, Vol.17, p.159, 1963.
- Massachusetts Institute of Technology *Investigation of the Strengthening Mechanisms of Dispersion-Strengthened Alloys.* ASD-TDR 62-734, Nov. 1962.
- McQuillan, A.D. *The Electronic Structure and Alloying Characteristics of the Early Transition Metals.* AGARD Refractory Metals Symposium, Oslo, June 1963, Proceedings of the Agard Conference, p.51, Pergamon, 1964.
- Seigle, L.L. *Structural Considerations in Developing Refractory Metal Alloys.* Agard Refractory Metals Symposium, Oslo, June 1963. Proceedings of the Agard Conference, p.63, Pergamon, 1964.
- Michael, A.B. *The Trend and Status of Development of Refractory Metal Alloys.* Agard Refractory Metals Symposium, Oslo, June 1963. Proceedings of the Agard Conference, p.111. Pergamon, 1964.
- Jaffee, R.I. *Structural Considerations in Developing Refractory Metal Alloys.* (Columbium, Molybdenum, Tungsten). DMIC TR 182, 31 Jan. 1963.

### 1.8 Consolidation par Métallurgie des Poudres Consolidation by Powder Metallurgy

- Wong, J. *Consolidation of Refractory Metals.* AIME Refractory Metals Symposium, Chicago, April 1962. AIME Metallurgical Society Conferences, Vol.17, p.351, 1963.
- Wong, J. *Consolidation of Refractory Metals.* AGARD Refractory Metals Symposium, Oslo, June 1963. Proceedings of the Agard Conference, p.465, Pergamon, 1964.
- Barrett, C.A. *Powder Metallurgy in Aerospace Applications.* Journal of Metals, Vol.15, p.349, May 1963.

### 1.9 Consolidation Par Fusion Consolidation by Melting

- Aschoff, W.A. *Current Melting Practices for Refractory Metals.* AIME Metallurgical Society Conferences, Vol.18, p.515, 1963.
- Torti, M.L. *Arc Melting Procedures for Refractory Metals.* Transactions of Vacuum Metallurgy Conference, Bunshah, New York University Press, p.1, 1959.
- Johnson, A.A. *Melting and Casting of the Refractory Metals.* DMIC Report 139, November 1960.
- McCullough, R.J. *Plasmarc Furnace for Melting Metals.* Journal of Metals, Vol.14, No.12, p.907, 1962.
- Aschoff, W.A. *Electron-Beam Applications to Refractory Metals.* Journal of Metals, Vol.14, No.3, p.204, 1962.
- Geach, G.A. *Zone Melting of Refractory Metals.* Journal of Less Common Metals, Vol.1, p.56, Feb. 1959.

### 1.10 Fabrication Fabrication

- Nemy, A.S. *Primary Working of Refractory Metals.* AGARD Refractory Metals Symposium, Oslo, June 1963. Proceedings of the Agard Conference, p.485, Pergamon 1964.
- Holden, F.C. *US Government Metalworking Processes and Equipment Program.* DMIC Report 201, 18 March 1964.
- Kearns, T.F. *MPEP - The Metalworking Processes and Equipment Program.* ASM Engineering Quarterly, Vol.4, No.2, p.1, May 1964.
- Nemy, A.S. *Forging of the Refractory Metals.* AIME Metallurgical Society Conferences, Vol.18, p.561, 1963.
- Perlmutter, I. *Extruding Refractory Metals.* Metal Progress, Vol.84, No.5, p.90, Nov. 1963.
- Duletski, P.S. *Extrusion of High Temperatures Materials.* AIME Metallurgical Society Conferences, Vol.18, p.545, 1963. ASD-TR 61-322, July 1961.
- Darby, P.S. *Flat Rolling of Refractory Metals.* Agard Refractory Metals Symposium, Oslo, June 1963. Proceedings of the Agard Conference, p.477, Pergamon 1964.

Mueller, M.H. *IN-FAB Processing and Fabrication of Space Materials.* Proceedings, Fifth Plansee Seminar, Metallwerk Plansee, Reutte, Tirol, June 1964.

Coutsouradis, D. *Evaluation of Test Methods for Refractory Metals.* Agard Refractory Metals Symposium, Oslo, June 1963. Proceedings of the Agard Conference, p.421, Pergamon 1964.

#### 1.11 Caractéristiques Mécaniques Mechanical Properties

Brookes, C.A. *Tensile Properties of Refractory Metals at High Temperature, (up to 2200°C)* Proceedings, Fourth Plansee Seminar, Metallwerk Plansee, Reutte, Tirol, p.712, June 1961.

Waldron, M.B. *The Behaviour of Refractory Metals in Radiation Environments.* Proceedings, Fifth Plansee Seminar, Metallwerk Plansee, Reutte, Tirol, June 1964.

#### 1.12 Comportement dans les Gaz Behaviour in Gaseous Media

Kubaschewski, O. *Oxidation of Metals and Alloys.* 2nd Edition, Butterworth, London, 1962.

Semmel, J.W. *Oxidation Behaviour of Refractory Metals and Alloys.* AIME Conference, Vol.11, p.119, 1961.

Speiser, R. *Fundamentals of Refractory Metal-Gaseous Environment Interaction.* AGARD Refractory Metals Symposium, Oslo, June 1963. Proceedings of the Agard Conference, p.289, Pergamon 1964.

#### 1.13 Soudage Joining

Platte, W.N. *Joining of Refractory Metals.* AIME Refractory Metals Symposium, Chicago, April 1962. AIME Metallurgical Society Conferences, Vol.17, p.307, 1963.

Platte, W.N. *Designing a Weldable Alloy Using Metallurgical Parameters.* Metal Progress, Vol.80, No.3, p.80, Sept. 1961.

Schwartzbart, H. *Welding of Refractory Metals.* AIME Metallurgical Society Conferences, Vol.18, p.583, 1963.

Metcalfe, A.G. *Joining of Refractory Metals.* AGARD Refractory Metals Symposium, Oslo, June 1963. Proceedings of the Agard Conference, p.557, Pergamon 1964.

- Bakish, R. *Metals Joining in the Space Age by Electron-Beam.* Journal of Metals, Vol.16, p.238, March 1964.
- Schwartzbart, H. *Some Recent Developments in Brazing.* ASM Engineering Quarterly, Vol.3, No.1, p.52, Feb. 1963.
- Scott, R.L. *The Welding and Brazing of Refractory Metals - a Review.* Journal of Less Common Metals, Vol.5, p.205, No.3, June 1963.
- Hodge, E.S. *Gas Pressure Bonding of Refractory Metals.* ASM Engineering Quarterly, Vol.1, No.4, p.1, 1961.
- Bahun, C.J. *Metals Joining in the Space Age by Lasers.* Journal of Metals, Vol.16, p.242, March 1964.
- Nippes, E. *Metals Joining in the Space Age by Ultrasonics.* Journal of Metals, Vol.16, p.244, March 1964.
- 1.14 Résistance à la Corrosion  
Corrosion Resistance**
- Amateau, M.F. *The Effect of Molten Alkali Metals at High Temperature.* DMIC Report 169, 28 May 1962.
- Di Stefano, J.R. *Corrosion Mechanisms in Refractory Metal - Alkali Metal Systems.* Agard Refractory Metals Symposium, Oslo, June 1963. Proceedings of the Agard Conference, p.257, Pergamon 1964. ORNL, 3424, TID 4500, 16 Sept. 1963.
- 1.15 Applications  
Applications**
- Czarnecki, E.G. *Refractory Metals Applications for Air and Space Vehicles.* AIME Conferences, Vol.11, p.553, 1961.
- Jaffee, R.I. *Applications of Refractory Metals.* Journal of Metals, Vol.16, p.410, May 1964.
- Ault, N.N. *Requirements for High Temperature Materials for Space Vehicles.* AIME Metallurgical Society Conferences, Vol.18, p.37, 1963.
- 1.16 Analyse  
Chemical Analysis**
- Mallett, M.W. *The Determination of Interstitials in Refractory Metals.* Talanta, Vol.9, No.2, p.133, 1962.
- Mallett, M.W. *Determination of Gases in Metals.* Wiley, New York, 1963.

- Gillieson, A.H. *Spectrographic and Newer Methods of Impurity Analysis in Refractory Metals.* Agard Refractory Metals Symposium, Oslo, June 1963. Proceedings of the Agard Conference, p.381, Pergamon 1964.
- Sperner, F. *Die Bestimmung Kleiner Gasgehalte in Metallen.* Metall. Vol.18, p.701, July 1964.
- 1.17 Usinage  
Machining
- Olofson, C.T. *Machining of Superalloys and Refractory Metals.* DMIC Memo 134, 27 Oct. 1961.
- Faust, C.L. *Electrochemical Machining of Metals.* Transactions of the Institute of Metal Finishing, Vol.41, Part I, p.1, Spring 1964.
- Anon *Pickling and Descaling Refractory and Special Metals.* Data Sheet, Metal Progress, p.106, July 1963.

## SECTION 2

NIOBIUM ET ALLIAGES DE NIOBIUM  
NIOBIUM AND NIOBIUM BASE ALLOYS

2.1 Ouvrages et Articles d'Ensemble  
Books and General Papers

- Douglass, R.M. *Columbium Metallurgy.* AIME Metallurgical Society Conferences, No.10, Bolton Press, 1960.
- Miller, G.L. *Metallurgy of the Rarer Metals Tantalum and Niobium.* Vol.6, Butterworth, London, 1959.
- Sisco, F.T. *Columbium and Tantalum.* Wiley, New York, 1963.
- Kuffer, R.  
Braun, H. *Vanadin, Niob, Tantal.* Springer, 1963.
- Bartlett, E.S. *Columbium, Current Status.* DMIC Memo, No.183, p.10, 31 Oct. 1963.

2.2 Consolidation et Fabrication  
Consolidation and Fabrication

- Klopp, W.D. *Vacuum Reactions of Niobium During Sintering,* in Technology of Columbium, p.106, Wiley, New York, 1958.
- Leber, S. *Homogeneization Kinetics of a Sintered Columbium Alloy.* (F48). TAIME, Vol.230, No.1, p.100, Feb. 1964.

Nemy, A.S.

*Extrusion Development for Tungsten, Tantalum and Columbium Alloys.* AIME Metallurgical Society Conferences, Vol.18, p.669, 1963.

### 2.3 Propriétés Physiques Physical Properties

Bartlett, E.S.

*Physical and Mechanical Properties of Columbium and Columbium Base Alloys.* DMIC Report 125, 22 Feb. 1960.

Fox, D.K.

*New Data on Superconducting Alloys.* Materials in Design Engineering, p.92, April 1963.

### 2.4 Caractéristiques Mécaniques du Niobium non Allié Mechanical Properties of Niobium Metal

Sims, C.T.

*A Columbium Primer.* (Tensile Properties at 1000°C, Stress-Rupture Strength at 880-1120°C). Journal of Metals, p.340, May 1958.

De Pierre, V.

*The Effect of Interstitial and Substitutional Alloying Elements on the Ductility of Columbium.* AFML, ITR, No.1, Sept. 1963.

### 2.5 Alliages de Niobium Niobium Alloys

Briggs, D.C.

*A Survey of Niobium Alloys and Their Strengthening Mechanisms.* Canada Department of Mines, Physical-Metallurgy Division, IC 153, July 1963.

Schmidt, F.F.

*The Engineering Properties of Columbium and Columbium Alloys.* DMIC Report 188, 6 Sept. 1963.

Jahnke, L.P.

*Review of the Status and Future of Molybdenum and Columbium Alloys.* AIME Metallurgical Society Conferences, No.18, p.283, 1963.

Bartlett, E.S.  
Jaffee, R.I.

*High Temperature Solid-Solution Strengthened Columbium Alloys.* TAIME Vol.227, No.2, p.459, April 1963.

Lenel, F.V.  
Regitz, L.V.

*The Strengthening of Columbium and Columbium Alloys by Interstitial Alloying Elements.* Rensselaer Polytechnic Institute, Rep. AROD 2530-1, 11 May 1962.

Bartlett, E.S.

*Creep of Columbium Alloys.* DMIC Memo 170, 24 June 1963.

Torgerson, R.T.

*Development and Evaluation of C129Y Columbium Alloy.* Boeing Report No.D2, 20282-1, March 1964.

- Imgram, A.G. *Process Development and Evaluation of Properties of F48 Niobium Alloy.* USAEC Report BMI-X-249, July 1963.
- Torgerson, R.T. *Evaluation of D43 Columbium Alloy.* Boeing Report No.D2-20275-1, 7 Feb. 1964.
- Baggerly, R.G. *Evaluation of FS85 Columbium Alloy.* Boeing Report No.D2-20239-1, 28 Jan. 1964.
- Baggerly, R.G. *Evaluation of Cb752 Columbium Alloy.* Boeing Document D2-35.105, 28 March 1963.
- Anon *B66 Columbium Base Alloy.* Special Technical Data 52-364, Westinghouse, June 1962.
- De Mastry, J.A. *High Temperature Niobium Alloys for Na - Cooled Reactors.* Battelle Memorial Institute 1.513, 14 April 1961.
- De Mastry, J.A. *Development of Niobium Base Alloys for Use in a Nuclear Superheater.* BMI 1636, 27 June 1963, and BMI-X-10.040, 1 April 1963 (Euraec-626).
- Klopp, W.D.  
Jaffee, R.I. *Effect of Alloying on the Kinetics of Oxidation of Niobium.* Atomic Energy Conference, Geneva, Sept. 1958, No.712, Proceedings, Vol.6, p.293.
- Smith, R. *The Development of Oxidation Resistant Niobium Alloys.* Journal of Less Common Metals, Vol.2, No.1, p.191, 1960.
- 2.6 Soudage  
Joining**
- Albom, M.J. *Welding and Brazing of Tantalum and Columbium.* Metal Progress, Vol.83, p.82, April 1963.
- Gerken, J.M. *Investigation of Welding of Commercial Columbium Alloys.* ASD-TR 62-292, 15 Jan. 1962, (TAPCO).
- Fullerton, T.L. *Investigation of Weldability of Additional Columbium Alloys.* TRW Report ER-5294, 15 April 1963.
- Kammer, P.A. *Weldability Studies of 3 Commercial Columbium Base Alloys.* (B66-FS85-C129). DMIC Memo 169, 17 June 1963.
- Young, W.J. *Alloy Systems for Brazing Columbium and Tungsten.* ASD TR 61-592, Jan. 1962.
- Platte, W.N. *Welding Columbium and Columbium Alloys.* Welding Journal, Vol.42, p.69, Feb. 1963.



- Gerken, J.M. *Welding Characteristics of Commercial Columbium Alloys.* Welding Journal, Vol.42, p.84, Feb.1963.
- Gerken, J.M. *Investigation of Weldability of Additional Columbium Alloys.* ASD-TDR 63-843, Oct. 1963.
- Lessmann, G.G. *Welding Evaluation of Experimental Columbium Alloys.* (B33-B55-B66-B77). Welding Journal, Vol.43, p.103, March 1964.
- Fox, C.W. *Development of Alloys for Brazing Columbium.* Welding Journal, Vol.42, p.535, Dec. 1963.
- 2.7 Comportement Dans les Gaz  
Behaviour in Gaseous Media**
- Ong, J.N. *Kinetics of Oxidation of Columbium and Other Refractory Metals.* Corrosion, Vol.18, p.382, Oct. 1962.
- Argent, B.B.  
Phelps, B. *The Oxidation of Niobium.* Journal of the Institute of Metals, Vol.88, p.301, March 1960.
- 2.8 Résistance à la Corrosion  
Corrosion Resistance**
- MacLeary, D.L. *Testing of Columbium and Columbium Alloys.* Corrosion, Vol.18, No.2, p.67, 1962.

### SECTION 3

#### TANTALE ET ALLIAGES DE TANTALE TANTALUM AND TANTALUM BASE ALLOYS

##### 3.1 Ouvrage et Articles d'Ensemble Books and General Papers

- Miller, G.L. *Metallurgy of the Rarer Metals - Tantalum and Niobium.* Vol.6, Butterworth, London, 1959.
- Sisco, F.T. *Columbium and Tantalum.* Wiley, New York, 1963.
- Kieffer, R.  
Braun, H. *Vanadin, Niob, Tantal.* Springer, 1963.
- Schmidt, F.F. *Tantalum and Tantalum Alloys.* DMIC TR 133, 25 July 1960.
- Schmidt, F.F. *Tantalum - Current Status.* DMIC Memo 183, p.29, 31 Oct. 1963.

### 3.2 Consolidation et Fabrication Consolidation and fabrication

- Klopp, W.D. *Purification Reactions of Tantalum During Sintering.* TAIME, Vol.218, p.971, December 1960.
- Tougarinoff, B. *Aspects Pratiques de la Fusion du Tantale par Bombardement Electronique.* Le Vide, No.96, p.327, Nov. 1961.
- Nemy, A.S. *Extrusion Development for Tungsten, Tantalum and Columbium Alloys.* AIME Metallurgical Society Conferences, Vol.18, p.669, 1963.

### 3.3 Propriétés Physiques Physical Properties

- Ogden, H.R. *Physical and Mechanical Properties of Tantalum.* DMIC Memo No.32, 28 August 1959.

### 3.4 Caractéristiques Mécaniques du Tantale non Allié Mechanical Properties of Tantalum Metal

- Pugh, J.W. *Refractory Metals.* Journal of Metals. p.335, May 1958.
- Abowitz, G. *The Mechanical Properties of Tantalum with Special Reference to the Ductile-Brittle Transition.* ASD-TR 61-203, Part III, May 1963.
- Armstrong, H.H. *Low-Temperature Tensile Properties of Some Refractory Metals (Tantalum).* Canadian Mining and Metallurgy Bulletin, p.305, July 1961.

### 3.5 Alliages de Tantale Tantalum Alloys

- Ogden, H.R. *A Metal for Service at Both Cryogenic and High Temperature.* Metal Progress, Vol.80, No.5, p.97, Nov. 1961.
- Schmidt, F.F. *The Engineering Properties of Tantalum and Tantalum Alloys.* DMIC Report 189, 13 Sept. 1963.
- Feild, A.L. *Fabrication and Properties of Tantalum-Base Alloys,* AIME Metallurgical Society Conferences, Vol.18, p.139, 1963.
- Schmidt, F.F. *Tantalum Alloys, Some High and Low-Temperature Properties.* TAIME, Vol.227, p.856, Aug.1963.
- Hallowell, J.B. *Final Report on Tantalum Alloy Processing Development.* (Tantalum-Tungsten-Molybdenum). BMI Report MI-TDR-64-63, March 1964.

- Kieffer, R. *Niob-Tantal Tränkleigierungen.* Metall, p.669, July 1963.
- Torti, M.L. *Mechanical Properties and Fabrication Techniques for the Ta-10W Alloy.* AIME Metallurgical Society Conferences, Vol.18, p.161, 1963.
- Anon *SGS, Stable Grain Size Ta-10W Alloy.* Metal Industry, p.91, 16 July 1961.
- Ogdon, H.R. *Scale-Up Development of Tantalum Base Alloys.* ASD TR 61-684, March 1962.
- Maykuth, D.J.  
Ogdon, H.R. *Pilot Production of Ta 30Cb 7.5V and Ta 10Hf 5W Sheet.* Journal of Metals, Vol.16, p.180 Feb. 1964.
- Anon *New Tantalum Alloy: GE 473. (2.5Re - 8W),* Metal Progress, p.8, Jan. 1964.
- Klopp, W.D. *Effects of Alloying on the Oxidation Behaviour of Tantalum.* ASM Preprint 221, 1960. Transactions ASM 53, p.637, 1961.

### 3.6 Soudage Joining

- Albom, M.J. *Welding and Brazing of Tantalum and Columbium.* Metal Progress, Vol.83, p.82, April 1963.

### 3.7 Comportement Dans les Gaz Behaviour in Gaseous Media

- Albrecht, W.M. *Reactions of Pure Tantalum with Air, Oxygen, Nitrogen.* TAIME, Vol.221, p.110, February 1961.
- Richards, D.T. *Oxidation Kinetics of Tantalum in CO<sub>2</sub> (700-950°C).* TAIME, Vol.230, p.33, Feb. 1964.

### 3.8 Résistance à la Corrosion Corrosion Resistance

- Hampel, C.A. *Corrosion Resistance of Titanium, Zirconium, Tantalum,* Corrosion. Vol.17, No.10, p.9, 1961.

### 3.9 Films d'Oxyde Oxide Films

- Smyth, D.M. *Heat-Treatment of Anodic Oxide Films on Ta.* Journal of the Electro-Chemical Society. Vol.110, p.1264, Dec. 1963.

## SECTION 4

MOLYBDENE ET ALLIAGES DE MOLYBDENE  
MOLYBDENUM AND MOLYBDENUM BASE ALLOYS

4.1 Ouvrages et Articles d'Ensemble  
Books and General Papers

- Northcott, L. *Metallurgy of the Rarer Metals, No.5, Molybdenum.* Butterworth, London, 1956.
- Harwood, J.J. *Some Aspects of the Technology of Molybdenum and its Alloys.* Proceedings, Plansee Seminar, p.268, Metallwerk Plansee, Reutte, Tirol, 1956.
- Harwood, J.J. *The Metal Molybdenum.* Proceedings of A Symposium Sponsored by the US Office of Naval Research, September 1956. ASM Publication, 1958.

4.2 Consolidation et Fabrication  
Consolidation and Fabrication

- Scott, R.L. *Consolidation of Molybdenum by Powder Metallurgy.* In *The Metal Molybdenum.* p.51, ASM Publication 1958.
- Kieffer, R. *Sintered and Arc Melted Alloys.* In *The Metal Molybdenum.* p.530, ASM Publication, 1958.
- Hardy, G.F. *Centrifugal Casting of Tungsten and Molybdenum Alloys.* Metal Progress, Vol.82, No.2, p.72, Aug. 1962.
- ASM *Fabrication of Molybdenum.* ASM Publication, 1959.
- Warga, J.J. *Producing Ductile Molybdenum Forgings.* Metal Progress, p.109, Sept. 1963.
- Reimaun, A.L. *The Extrusion, Forging, Rolling and Evaluation of Refractory Alloys.* ASD-TDR 62-670, Part III, Dec. 1963.
- Cortes, F.R. *Determination of the Effect of Processing Refractory Metals Under Vacuum.* (TZM). ASD-TDR 62-618, Feb. 1963.
- Semchyshen, M. *Extrusion and Mechanical Properties of Some Molybdenum and Tungsten Base Alloys.* WADD TR 61-193, June 1961. AIME Metallurgical Society Conferences, Vol.18, p.599, 1963.

4.3 Propriétés Physiques  
Physical Properties

- Douglass, R.M. *Physical and Mechanical Properties of Molybdenum and Mo-0.5 Ti.* DMIC Memo 14, April 1959.

- Houck, J.A. *Physical and Mechanical Properties of Commercial Molybdenum Alloys.* DMIC Report 140, November 1960.
- 4.4 Caractéristiques Mécaniques du Molybdène non Allié  
Mechanical Properties of Molybdenum Metal**
- Hegedus, A.K. *How Strong is Molybdenum Sheet?* Metal Progress, Vol.85, p.115, May 1964.
- Shaheen, L.C. *How Ductile is Molybdenum Tubing?* Metal Progress, Vol.85, p.112, May 1964.
- Bechtold, J.H. *The Ductile to Brittle Transition in Molybdenum.* In *The Metal Molybdenum*, ASM Publication, 1958.
- Weinstein, D. *Strain Rate and Temperature Dependence on the Ductile-Brittle Transition in Molybdenum.* WADC TN 59-2, 1959.
- Galli, J.R. *The Effect of Hydrostatic Pressure on the Ductile-Brittle Transition in Molybdenum.* Acta Metallurgica, Vol.12, p.775, July 1964.
- Nachtigall, E. *Recrystallization of Molybdenum and Tungsten.* Proceedings, Plansee Seminar, p.313, Metallwerk Plansee, Reutte, Tirol, 1955.
- Mittenbergs, A.A. *Fatigue Properties of Molybdenum.* WADD TR 60-427, October 1960. ASTM Preprint No.73, 1961.
- 4.5 Alliages de Molybdène  
Molybdenum Alloys**
- Schmidt, F.F.  
Ogden, H.R. *The Engineering Properties of Molybdenum and Molybdenum Alloys.* DMIC Report 190, 20 Sept. 1963.
- Jaffee, R.I. *Powder Metallurgy Molybdenum, Base Alloys.* In *The Metal Molybdenum*, p.330, ASM Publication, 1958.
- Jahnke, L.P. *Review of the Status and Future of Molybdenum and Columbium Alloys.* AIME Metallurgical Society Conferences, Vol.18, p.283, 1963.
- Ripling, E.J. *The Use of Strain Softening to Improve the Properties of Refractory Metals.* Report from MRL to Buweps (Contract NOW 60-0725-c) Nov. 1963.
- Chang, W.H. *The Effect of Heat-Treatment on Strength Properties of Molybdenum-Base Alloys.* ASM, Trans. Quarterly, Vol.56, p.107, March 1963.

- Chang, W.H.  
Perlmutter, I.      *Solutioning and Aging Reactions in Molybdenum-Base Alloys.* AIME Metallurgical Study Conferences, Vol.18, p.347, 1963.
- Chang, W.H.      *Effect of Titanium and Zirconium on Microstructure and Tensile Properties of Carbide Strengthened Molybdenum Alloys.* ASM Trans. Quarterly, Vol.57, No.2, p.527, June 1964.
- Chang, W.H.      *Strain Induced vs Preexisting Precipitation in the Mo-TZC Alloy.* ASM Trans. Quarterly, Vol.57, No.2, p.565, June 1964.
- Semchysheh, M.      *Extrusion and Mechanical Properties of Some Molybdenum and Tungsten Base Alloys. (Ti-Zr-C).* AIME Metallurgical Society Conferences, Vol.18, p.599, 1963.
- Mukherjee, A.K.      *The Effect of Nitriding on the Elevated Temperature Tensile Properties of Some Molybdenum Alloys.* Journal of Less Common Metals, Vol.5, No.2, p.117, April 1963.
- Mukherjee, A.K.      *The Effect of Nitriding Upon the Creep Properties of Some Molybdenum Alloys.* Journal of Less Common Metals, Vol.5, No.5, p.403, 1963.
- Geach, G.A.      *The Alloys of Rhenium with Molybdenum.* Proceedings, Plansee Seminar, Metallwerk Plansee, Reutte, Tirol, p.245, 1955.
- Jaffee, R.I.      *Effect of Rhenium on Molybdenum.* Proceedings, Plansee Seminar, Metallwerk Plansee, Reutte, Tirol, p.380, 1958.
- Zedler, E.      *Rhenium und Seiner Legierungen Mit Molybdenum.* Journal of Less Common Metals, Vol.4, No.6, p.547, 1962.
- Ogden, H.R.      *Statistical Analysis of Mechanical Properties of Mo-0.5 Ti Sheet.* DMIC Memo 101, April 1961.
- Imgram, A.G.      *Low Temperature Tensile Behaviour of Mo-0.5 Ti ...* ASM Trans. Quarterly, Vol.56, No.2, p.214, June 1963.
- Gilbert, A.      *TZM, New Alloy Broadens Applications for Molybdenum.* Metal Progress, Vol.82, No.5, p.106, Nov. 1962.
- Savitskiy, E.M.      *Effect of Rare Earth on the Ductility of Cast Molybdenum.* Russian Metallurgy and Fuels, No.1, p.96, Jan 1962. (Metal Progress, p.158, June 1963).

#### 4.6 Soudage Joining

- Albom, M.J. *Welding and Brazing of Tungsten and Molybdenum.* Metal Progress, Vol.83, p.84, March 1963.
- Cox, F.G. *Joining Molybdenum.* Welding and Metal Fabrication. Vol.29, p.371, Sept. 1961.
- Hokanson, R.A. *Electron-Beam Welding of Tungsten and Molybdenum.* ASD-TR 61-461, Dec. 1961.
- Platte, W.N. *Designing a Weldable Alloy.* Metal Progress, Vol.80, No.3, p.80, 1961.
- Bertossa, R.C. *Methods for Brazing Unusual Metals Combinations.* ASME Engineering Quarterly, Vol.4, No.1, p.46, Feb. 1964.

#### 4.7 Comportement Dans les Gaz Behaviour in Gaseous Media

- Gulbransen, E.A. *Oxidation of Molybdenum from 550 to 1700°C.* Journal of the Electro-Chemical Society, Vol.110, p.952, Sept. 1963.

### SECTION 5

#### TUNGSTENE ET ALLIAGES DE TUNGSTENE TUNGSTEN AND TUNGSTEN BASE ALLOYS

##### 5.1 Ouvrages et Articles d'Ensemble Books and General Papers

- Li, K.C.  
Wang, C.Y. *Tungsten.* 3rd edition, Reinhold, New York, 1955.
- Sedlatschek, K. *Wolfram and Wolfram Liegerungen.* Stuttgarter Luftfahrtgespräch, Seltene Metalle, p.94, April 27, 1962.
- Miller, G.L. *Modern Applications of Tungsten.* Metal Industry, p.588, 25 April 1963.
- Maykuth, D.J. *Present and Future Status of Tantalum, Tungsten and Their Alloys.* AIME Metallurgy Society Conferences, Vol.18, p.81, 1963.
- Ratliff, J.L. *Tungsten Research and Development Review.* DMIC Report 193, Oct. 23, 1963.
- Barth, V.D. *Tungsten, Current Status.* DMIC Memo 183, p.35, 31 Oct. 1963.

## 5.2 Consolidation et Fabrication Consolidation and Fabrication

- Kothari, N. *Sintering Kinetics in Tungsten Powder.* Journal of Less Common Metals, Vol.5, No.2, p.140, May 1963.
- Hayden, H.W. *The Activated Sintering of Tungsten with Group VIII Elements.* Journal of the Electrochemical Society, Vol.110, No.7, p.805, July 1963.
- Prill, A.L. *The Role of Phase Relationships in the Activated Sintering of Tungsten.* TAIME, Vol.230, No.4, p.769, June 1964.
- Eisenlohr, A. *Impregnated Tungsten for Rocket Nozzles.* Vol.85, Metal Progress, p.94, April 1964.
- Ratcliff, J.L. *Some Observations on the Arc-Melting of Tungsten.* DMIC Memo 168, 31 May 1963.
- Campbell, I.E. *The Effect of Melting Variables on Purity and Properties of Tungsten.* AIME Metallurgical Society Conferences, Vol.18, p.655, 1963.
- Witzke, W.R. *Preliminary Investigation of Melting, Extruding and Mechanical Properties of Electron-Beam melted Tungsten.* NASA TN D-1707, May 1963.
- Jaffee, R.I. *Fabrication of Tungsten for Rocket Nozzles.* DMIC Memo 136, 2 Nov. 1961.
- Semchyshen, M. *Extrusion and Mechanical Properties of Some Molybdenum and Tungsten Base Alloys.* WADD TR 61-193, June 1961. AIME Metallurgical Society Conferences, Vol.18, p.599, 1963.
- Reiman, A.L.  
Carnahan, D.R. *The Extrusion, Forging ... of Refractory Alloys.* ASD-TDR-62-670, Part II, Dec. 1963. (Extrusion of W + 0.6 Cb and W + 6 Mo + 2 Cb).
- Singleton, R.H. *The Fabrication of Complicated Refractory Metal Shapes by Arc Spray Techniques.* AIME Metallurgical Society Conferences, Vol.18, p.641, 1963.
- Spitzig, W.A. *Effects of Sintering on the Physical and Mechanical Properties of Arc Plasma Sprayed Tungsten.* TAIME, Vol.230, No.1, p.67, Feb. 1964.



### 5.3 Propriétés Physiques Physical Properties

Barth, V.D. *Physical and Mechanical Properties of Tungsten and Tungsten Alloys.* DMIC TR 127, 15 March 1960.

### 5.4 Caractéristiques Mécaniques du Tungstène non Allié Mechanical Properties of Tungsten Metal

Maykuth, D.J. *Tungsten Granules Make Strong Sheet.* Reduction of Tungsten Hexafluoride with  $H_2$ , Metal Progress, Vol.85, p.109, June 1964.

Ratliff, J.L. *A Compilation of the Tensile Properties of Tungsten.* DMIC Memo 157, 11 Sept. 1962.

Hall, R.W. *Tensile Properties of Molybdenum and Tungsten.* NASA Memo 3-9-59 E, Feb. 1959.

Taylor, A.F. *Tensile Properties of Tungsten from 2500°F to 5400°F in Vacuum.* ASM Trans. Quarterly, Vol.56, No.3, p.643 (correction p.973), Sept. 1963.

Mash, D.R. *Structure and Properties of Plasma-Cast Materials.* ASM Engineering Quarterly, Vol.4, No.1, p.18, Feb. 1964.

Koo, K. *Recovery in Cold-Worked Tungsten.* Journal of Less Common Metals, Vol.3, No.5, p.412, 1961.

Mannerkoski, M. *Effect of Temperature and Heating Rate on the Secondary Recrystallization of Doped Tungsten Wires.* Journal of The Institute of Metals, Vol.92, Part 5, p.149, Jan. 1964.

Jafiee, R.I. *Effect of Dispersion on the Recrystallization and Ductile-Brittle Transition of Tungsten.* 4th Plansee Seminar, Metallwerk Plansee, Reutte, Tirol, Proceedings, p.770, 1961.

### 5.5 Alliages de Tungstène Tungsten Alloys

Schmidt, F.F. *The Engineering Properties of Tungsten and Tungsten Alloys.* DMIC Report 191, 27 Sept. 1963.

Senchysen, M. *Extrusion and Properties of Some Molybdenum and Tungsten Base Alloys.* ASD TR 61-193, 15 March 1961. AIME Metallurgical Society Conferences, Vol.18, p.599, 1963.

Ratliff, J.L. *Tungsten Sheet Alloys with Improved Low Temperature Ductility.* (5 ThO<sub>2</sub> + 5 Re + 0.9 Os + 0.3 Ir). TAIME, Vol.230, No.3, p.490, April 1964.

- Ratliff, J.L. *Further Development of a Ductile Tungsten Base Sheet Alloy. (W - Re - ThO<sub>2</sub>). Contract N,600 (19) - 59.738, April 1964.*
- Geach, G.A. *Properties of Alloys W-Re. Proceedings, Plansee Seminar, Metallwerk Plansee, Reutte, Tirol, p.245, 1955.*
- Jaffee, R.I. *The Effect of Rhenium on the Fabricability and Ductility of Molybdenum and Tungsten Alloys. Proceedings, Third Plansee Seminar, Metallwerk Plansee, Reutte, Tirol, p.380, June 1958.*
- Westgren, R.C. *Dispersion Strengthened Refractory Alloys. (W + 10Cb + Zr + C). TAIME, Vol.230, No.4, p.931, June 1964.*
- Booss, H.J. *W Sinterlegierungen von Holer Wiche und Klimabeständigkeit. Zeitschrift für Metallkunde, Vol.54 (2), p.72, Feb. 1963.*

#### 5.6 Soudage Joining

- Albom, M.J. *Welding and Brazing of Tungsten and Molybdenum. Metal Progress, Vol.83, p.84, March 1963.*
- Handley, R.E. *Tungsten Inert Gas and Metal Arc Inert Gas Welding of Tungsten Sheet. AGC Report No rd 17.017, 28 June 1963.*
- Monroe, R.E. *Electron-beam Welding of Tungsten. DMIC Memo 152, 21 May 1962.*
- Young, W.R. *Alloy Systems for Brazing Columbium and Tungsten. ASD TR 61-592, Jan. 1962.*

#### 5.7 Comportement Dans les Gaz Behaviour in Gaseous Media

- Barth, V.D. *Oxidation of Tungsten. DMIC Report 155, July 1961.*
- Gulbransen, E.A. *Kinetics of Oxidation of Pure Tungsten. Journal of the Electrochemical Society, Vol.111, p.103, Jan. 1964.*

## SECTION 6

## REVETEMENTS PROTECTEURS

## PROTECTIVE COATINGS

## 6.1 Revues d'Ensemble

## General Reviews

- Krier, C.A. *Coatings for the Protection of Refractory Metals.* DMIC Report 162, 24 Nov. 1961.
- Gibeaut, W.A. *Coatings for Refractory Metals.* DMIC Memo 183, Appendix A, 31 October 1963.
- Levinstein, M.A. *Effects of Alloying and Coating on the Elevated Temperature Oxidation Resistance of the Refractory Metals.* Agard Symposium on Refractory Metals, Oslo, June 1963. Proceedings of the Agard Conference, p.331, Pergamon 1964.
- Czarnecki, E.G. *Development and Evaluation of Coatings for Earth Reentry Systems.* Agard Symposium on Refractory Metals, Oslo, June 1963. Proceedings of the Agard Conference, p.357, Pergamon 1964.
- Gibeaut, W.A. *Production Problems Associated with Coating Refractory Metals.* DMIC Memo 172, 26 July 1963.
- Gangler, J.J. *Current Developments in Coated Refractory Metals and Their Alloys.* ASM Engineering Quarterly, Vol.3, No.3, p.39, Aug. 1963.
- Cooper, T.D. *Refractory Metals and Their Protection.* Aerospace Engineering, p.46, Jan 1963.
- Westbrook, J.H. *Pest Degradation in Beryllides, Silicides, Aluminides and Related Compounds.* Journal of Nuclear Materials, Vol.12, No.2, p.208, July 1964.
- Levinstein, M.A. *Evaluation Procedures for Coated Refractory Metals.* ASD-TDR 62-783, Aug. 1962. DMIC Report 175, p.51.
- Materials Advisory Board *Evaluation Procedures for Screening Coated Refractory Metal Sheet.* Report MAB 189-M, 15 Feb. 1963.
- Gibeaut, W.A. *Properties of Coated Refractory Metals.* DMIC Report 195, 10 Jan. 1964.

## 6.2 Revêtements sur Niobium et Alliages de Niobium Protective Coatings for Niobium and Niobium Base Alloys

- Klopp, W.D. *Oxidation Behaviour and Protective Coatings for Niobium and Niobium Alloys.* DMIC 123, 15 Jan. 1960.
- Jefferys, R.A. *Development and Evaluation of High Temperature Protective Coatings for Columbium Alloys.* ASD TR 61-66 Part II, Coating Evaluation, Sept. 1961.
- Gadd, J.D. *Design Data Study for Coated Columbium Alloys.* Thompson Ramo Wooldridge, Technical Report, ER 5185, Jan 1963.
- Sandoz, G. *The Protective Qualities of Cb-Zn Compounds Formed on Columbium.* AIME Metallurgical Society Conferences, Vol.18, p.761, 1963.
- Jefferys, R.A. *Development and Evaluation of High Temperature Protective Coatings for Columbium Alloys.* ASD TR 61-66, Part I, Coating Development, (Tapco), May 1961.
- Aves, W.L. *Diffusion Coating Process for Columbium, Base Alloys.* Chance Vought Progress Report Aug. 1961. ASD TDR 62-333, Feb. 1962.
- Gadd, J.D.  
Jefferys, R.A. *Design Data Study for Coated Columbium Alloys.* Tapco Report ER-5185, 21 Jan. 1963.
- Warmuth, D.B.  
Jefferys, R.A. *Design Data Study for Coated Columbium Alloys.* (B66 - D43). Cont. NOW 63-0471c, DMIC No.55-669, 1 April 1964.
- Jefferys, R.A. *High Temperature Protective Coatings for Columbium Alloys. (Cr Ti Si).* AIME Metallurgical Society Conferences, Vol.18, p.801, 1963.

## 6.3 Revêtements sur Tantale et Alliages de Tantale Protective Coatings for Tantalum and Tantalum Base Alloys

- Lawthers, D.D.  
Sama, L. *Aluminide and Beryllide Coatings for Ta.* AIME Metallurgy Study Conferences, Vol.18, p.819, 1963.
- Sama, L. *High Temperatures Oxidation-Resistant Coatings for Tantalum Base Alloys.* ASD TDR 63-160, Feb. 1963.
- Hallowell, J.B. *Coatings for Tantalum-Base Alloys.* (BMI). ASD TDR 63-232, April 1963.

**6.4 Revêtements sur Molybdène et Alliages de Molybdène  
Protective Coatings for Molybdenum and  
Molybdenum Base Alloys**

- Jaffee, R.I. *Protective Coating Systems for Molybdenum. In Fabrication of Mo. ASM, p.119, 1959.*
- Cox, F.G. *Protection of Molybdenum by Molybdenum Disilicide Based Coatings. Journal of Less Common Metals, Vol.6, No.1, p.51, 1964.*
- Wachtell, R. *Coatings for Molybdenum. AIME Metallurgical Society Conferences, Vol.18, p.749, 1963.*

**6.5 Revêtements sur Tungstène et Alliages de Tungstène  
Protective Coatings for Tungsten and Tungsten  
Base Alloys**

- Nicholas, M.G.  
Dickinson, C.D. *The Analysis of Basic Factors Involved in the Protection of Tungsten Against Oxidation. ASD TDR 62-205, Jan. 1962.*
- Dickinson, C.D. *Protective Coatings for Tungsten. Journal of Metals, Vol.15, p.787, Oct. 1963.*
- Dickinson, C.D.  
Seigle, L.L. *Experimental Study of Factors Controlling the Effectiveness of High-Temperature Protective Coatings for Tungsten. ASD TDR 63-744, 15 July, 1963.*
- Goetzal, C.G. *Refractory Coatings for Tungsten. (W Si<sub>2</sub>). Proceedings, 4th Plansee Seminar, Metallwerk Plansee, Reutte, Tirol, p.759, June 1961.*

<p>AGARDograph 94 Organisation du Traite de l'Atlantique Nord Groupe Con- sultatif pour les Recherches et Realisations Aérospatiales MANUEL SUR LES PROPRIETES DU NIOBIUM, MOLYBDENE, TANTALE, TUNGSTENE ET LEURS ALLIAGES R. SYRE 1965 299 pp., incl. refs., figs., &amp; Bibliographie</p> <p>Dans cet Agardographie sont rassemblées les données les plus récentes concernant les principales propriétés des 4 métaux réfractaires (Mo - Ta - Nb - W) et de leurs principaux alliages (commercialisés ou en voie de développement) : propriétés physiques, propriétés mécaniques diverses à hautes ou basses températures, comportement dans les différents milieux, soudage, brasage, mise en oeuvre.</p> <p>Un dernier chapitre traite des problèmes des revêtements protecteurs et donne les caractéristiques et performances des principaux types de revêtements envisagés.</p> <p>Un rapport préparé par R. Syre, Compagnie Pechiney, Chabéry, France, à la demande du Panel des Structures et Matériaux de l'AGARD.</p>	<p>669.293 662.28 669.294 669.27</p>
<p>AGARDograph 94 Organisation du Traite de l'Atlantique Nord Groupe Con- sultatif pour les Recherches et Realisations Aérospatiales MANUEL SUR LES PROPRIETES DU NIOBIUM, MOLYBDENE, TANTALE, TUNGSTENE ET LEURS ALLIAGES R. SYRE 1965 299 pp., incl. refs., figs., &amp; Bibliographie</p> <p>Dans cet Agardographie sont rassemblées les données les plus récentes concernant les principales propriétés des 4 métaux réfractaires (Mo - Ta - Nb - W) et de leurs principaux alliages (commercialisés ou en voie de développement) : propriétés physiques, propriétés mécaniques diverses à hautes ou basses températures, comportement dans les différents milieux, soudage, brasage, mise en oeuvre.</p> <p>Un dernier chapitre traite des problèmes des revêtements protecteurs et donne les caractéristiques et performances des principaux types de revêtements envisagés.</p> <p>Un rapport préparé par R. Syre, Compagnie Pechiney, Chabéry, France, à la demande du Panel des Structures et Matériaux de l'AGARD.</p>	<p>669.293 662.28 669.294 669.27</p>